



**SBORNÍK GEOLOGICKÝCH VĚD
JOURNAL OF GEOLOGICAL SCIENCES**

**t e c h n o l o g i e ,
g e o c h e m i e**

**t e c h n o l o g y ,
g e o c h e m i s t r y**

24

Publikace Ústavu nerostných surovin

Vědecký redaktor:

Ing. JIŘÍ VTĚLENSKÝ

Diskuse o pracích

se konala na ústavní radě v Ústavu nerostných surovin dne 27. července 1987

© Ústřední ústav geologický, 1989

SBORNÍK GEOLOGICKÝCH VĚD
JOURNAL OF GEOLOGICAL SCIENCES

**technologie,
geochemie
technology,
geochemistry**

24



VYDAL ÚSTŘEDNÍ ÚSTAV GEOLOGICKÝ
V AKADEMII, NAKLADATELSTVÍ ČESKOSLOVENSKÉ AKADEMIE VĚD,
PRAHA 1989



SBORNÍK GEOLOGICKÝCH VĚD
JOURNAL OF GEOLOGICAL SCIENCES

**technologie,
geochemie**

**technology,
geochemistry**

24

Vydal Ústřední ústav geologický
v Akademii, nakladatelství Československé akademie věd
Praha 1989

Vědecký redaktor: ing. Jiří Vtělenský

Obálku navrhl Miloslav Cihelka [D]

Odpovědná redaktorka: Vlasta Čechová

Překlady: Antonín Kříž, Helga Šilarová, Hana Volfová

Technická redaktorka: Marcela Obrdová

Vydání I. — 208 stran (52 obr.), 24 křídových příloh
Vytiskly Moravské tiskařské závody, závod 30, Gottwaldov 463-89
13,90 AA — 14,11 VA
Náklad 700 výtisků — 03/9 — 9441 — 21-074-89

Cena brožovaného výtisku Kčs 25,—

509/827

OBSAH

Árendarik, J. - Jiránek, J. - Štěpánková, J.: Perspektivy využití alkalických neovulkanitů Českého masívu. — Perspective utilization of alkaline neovolcanic rocks of the Bohemian Massif	9
Dubanský, A.: Radiační metamorfoza antraxolitu. — Radiation metamorphism of anthraxolite	31
Dubanský, A.: Stanovení malých množství plynů a těkavých komponent kaustobiolitů v geochemii a hornictví. — Determination of small quantities of gases and volatile components of caustobioliths in geochemistry and mining	69
Kvaček, M.: Geochemická charakteristika sulfidů ze severní části kutnohorského rudního revíru. — Geochemical characteristic of sulfides of the northern part of the Kutná Hora ore district	103
Mikuš, M. - Hoffman, V. - Höschl, V. - Trdlička, Z.: Nález nového typu zrudnění v rulách severní části kutnohorského rudního revíru. — Discovery of a new ore type in the gneisses in the northern part of the Kutná Hora ore district	129
Prachař, I.: Těžké minerály — závažný zdroj znečištění sklářských písků. — Heavy minerals — a consequential source of undesirable impurities in glass sands	143
Straka, P.: Pyrolýza uhlí ostravsko-karvinského revíru. — Pyrolysis of coal in the Ostrava-Karviná district	153
Šanc, I.: Automatizovaný systém rentgenové difrakční analýzy. — Automated system of the X-ray diffraction analysis	181

Sbor. geol. věd	Technologie, geochemie, 24	Str. 9—29	3 obr.	1 tab.	— přil.	Praha 1989 ISSN 0036-5300
--------------------	-------------------------------	--------------	-----------	-----------	------------	------------------------------

Perspektivy využití alkalických neovulkanitů Českého masívu

Perspective utilization of alkaline neovolcanic rocks of the Bohemian Massif

Jan Árendarik¹ - Jiří Jiránek² - Jana Štěpánková¹

Předloženo 22. ledna 1987

*Alkali neovolcanites
Ceramic materials
Glass materials
Alumina resources
Bohemian Massif*

Árendarik, J. - Jiránek, J. - Štěpánková, J. (1989): Perspektivy využití alkalických neovulkanitů Českého masívu. — Sbor. geol. věd. Technol. Geochem., 24, 9—29. Praha.

V ý t a h: Možnosti využití našich alkalických neovulkanitů v keramice, sklářství a výrobě Al₂O₃ jsou analyzovány na bázi současných praktických zkušeností. Složení fonolitů Českého masívu je srovnatelné s některými nebauxitovými zdroji Al₂O₃ v SSSR, jejichž využití není dosud ekonomické. Ve sklářství byly fonolity využívány již v minulosti; současně se nepoužívají vzhledem ke změnám v technologii barvení skla. Nejperspektivnějším oborem je keramika, kde lze využít jak vulkanity trachytoidní, tak bazaltoidní řady, jako tavnou jsou levnou náhradou za živce, navíc snižují teplotu výpalu. Bylo provedeno petrografické a laboratorní chemicko-technologické testování 55 vzorků z lokalit s ověřenými zásobami suroviny. Nejlepší surovinou pro všechny diskutované obory použití je fonolit Želenického vrchu a dalších lokalit Mostecká.

¹ Ústav nerostných surovin, Vítězná 425, 284 03 Kutná Hora

² Ústřední ústav geologický, Malostranské nám. 19, 118 21 Praha 1

Úvod

Alkalické neovulkanity bazaltoidní řady jsou u nás využívány od středověku jako místní stavební kámen, později jako dlažební kámen horší kvality a jako štěrk. Novějšího data je použití bazaltových sloupců z lokality Slapany na zpevňování mořských hrází v Nizozemí. Moderní trendy využití představuje výroba tavených čedičů (chemicky rezistentní potrubí a dlaždice) a čedičových nebo minerálních izolačních vláken. Naše nejalkaličtější neovulkanity trachytoidní řady (fonolity a trachyty)

sloužily v minulosti jen jako štěrky velmi nízké kvality. Již v předválečném období učinili němečtí průmyslníci pokusy s aplikací některých fonolitů jako taviva a současně barviva při výrobě skla. Současně studované možnosti průmyslového využití ukazují, že trachytoidní vulkanity jsou perspektivní surovinou v řadě oborů (keramika, sklářství, výroba Al_2O_3). Zatímco současná roční spotřeba v keramice se u nás pohybuje již okolo 30 000 t, spotřeba ve sklářství z důvodů uvedených níže klesla z někdejších 40 000 t na 5 000 t.

Úkol „Ložiskový výzkum alkalických neovulkanitů“ byl řešen v rámci výzkumného úkolu Ú/R 52 347-18 (3182) „Výzkum a prognózní zhodnocení vybraných nerudných surovin ČSR“. V letech 1980—1982 byly v Ústředním ústavu geologickém v Praze studovány otázky perspektiv netradičního průmyslového využití trachytických a fonolitických hornin Českého masívu na základě chemismu, v letech 1982—1985 bylo provedeno laboratorní chemicko-technologické testování 55 vzorků různých typů neovulkanitů z hlediska ověření jejich využitelnosti v keramické výrobě (Árendarik - Štěpánková, 1985). Všechny analýzy a zkoušky byly provedeny v Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře.

Předkládaná práce zahrnuje jednak zhodnocení možností využití alkalických neovulkanitů ve vybraných průmyslových odvětvích (výroba Al_2O_3 , sklářství, keramika), jednak shrnuje výsledky vlastního testování hornin pro keramické účely. Nezahrnuje některé obory, v nichž alkalické neovulkanity jsou již běžně využívány (čedičová a minerální vata, tavené čediče), stejně jako problematiku produktů jílovitého zvětrávání neovulkanitů, které — při relativně hojném výskytu (Kopecký - Pišová, 1958, Kavka, 1961, Holý - Kavka, 1962, Shrbený, 1966) — zůstávají tradiční jílovitou, resp. bentonitickou surovinou. Rovněž nebyly sledovány otázky možnosti získávání fosforu, vzácných zemin a jiných stopových prvků z alkalických neovulkanitů. Projekt prognózního ocenění severočeských vulkanitů na fluorit, baryt a některé další rudní i nerudní suroviny vypracovali Chrt a Jurák (1980) v n. p. Geoindustria Praha.

Některé problémy z oboru petrologie alkalických neovulkanitů byly konzultovány s dr. O. Shrbeným, CSc., z ÚÚG Praha; otázky praktického využití fonolitů s ing. J. Dutkem, náměstkem pro výzkum Výzkumného a vývojového ústavu Závodu SNP, Žiar n. Hronom, ing. J. Hrdinou, hlavním technologem koncernu Sklo Union Teplice a B. Hatákem z Výzkumného ústavu keramiky v Horní Bříže.

Výroba Al_2O_3

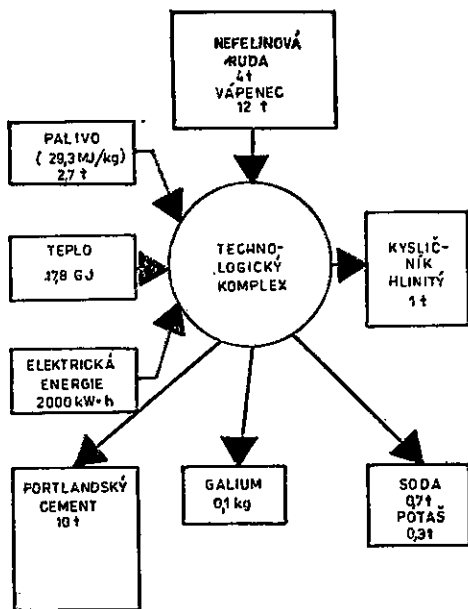
Teoretické zhodnocení možností využití alkalických neovulkanitů trachytoidní řady k výrobě Al_2O_3 jako mezisuroviny při výrobě kovového hliníku musí nezbytně vycházet ze zahraničních zkušeností. První průmyslové pokusy se získáváním Al_2O_3 z nebauxitových surovin prováděli za 2. světové války Němci v moravském Štramberku a v Rüdersdorfu u Berlína. V Groszowicích u Opole v Polsku byla v r. 1954 průmyslově zavedena Grzymkova metoda výroby Al_2O_3 z nebauxitových surovin (jíly, uhelné břidlice, popílký) při paralelním získávání cementu. Jen o málo mladšího data je zavedení výroby Al_2O_3 z nefelinických surovin v SSSR. Otázky využití netradičních surovin k výrobě Al_2O_3 jsou v poslední době studovány především v SSSR (Michajlov et al., 1976, Pivovarov et al., 1980).

V SSSR je v současné době Al_2O_3 vyráběn (kromě bauxitu) z nefelinických hornin (poloostrov Kola, Sibiř) a z alunitu (Ázerbájdžán). Perspektivně se uvažuje o dalších surovinových zdrojích (krystalické břidlice s kyanitem, sillimanitem a staurolitem, anortozity, kaolinitické suroviny). Požaduje se minimální obsah 57 % Al_2O_3 v kyanit-sillimanit-staurolitových koncentrátech a 38 % Al_2O_3 v jílovitých horninách. Vlastní nefelinické suroviny jsou z hlediska průmyslového využití členěny do tří skupin (Pivovarov et al., 1980):

1. nefelinické bezživcové suroviny, především horniny skupiny urtitu (60–90 % nefelinu; $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 26$ %; $\text{SiO}_2 \leq 45$ %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 5$ %; $\text{R}_2\text{O} \geq 10$ %);
2. nefelinické horniny skupiny theralitu, tj. alkalické gabroidy s nefelinem (10–50 % nefelinu; $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 22$ –25 %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 7$ –10 %; $\text{R}_2\text{O} = 8$ –12 %);
3. nefelinické syenity (10–40 % nefelinu; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$ –24 %; $\text{SiO}_2 = 50$ –60 %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2$ –7 %; $\text{R}_2\text{O} = 10$ –14 %).

V současné době se těží a zpracovávají jen rudy 1. skupiny a zkoumají se možnosti využití hornin 2. skupiny. Zpracování hornin 3. skupiny není ekonomické, zejména pro vysoký obsah SiO_2 .

Výroba Al_2O_3 z nefelinických surovin a alunitu je sovětským patentem. Nefelinová „ruda“ se mísí s vápencem v poměru 1 : 3. Na rozdíl od bauxitových surovin nevzniká při zpracování prakticky žádný odpad, nevýhodou je však značná spotřeba energie. Proto i v SSSR jsou nebauxitové typy surovin zpracovávány pouze tam, kde nejsou zásoby bauxitu, v blízkosti ložisek vápence, a kde je maximální obsah Al_2O_3 v surovině. Při výrobě Al_2O_3 z nefelinických surovin se získává řada vedlejších produktů, převyšujících objemově i váhově produkci vlastního Al_2O_3 . Získává se tak portlandský cement, soda, potaš a kovové galium (obr. 1).



1. Schéma zpracování nefelinických surovin v SSSR v přepočtu na výrobu 1 t Al_2O_3 (podle N. A. Kalužského, 1981)

Změnou technologického postupu lze při výrobě nemetalurgického Al_2O_3 získat i jiné produkty. Při uvedeném komplexním zpracování suroviny jsou výsledné provozní náklady o 10–15 % nižší než při separátním získávání jednotlivých produktů klasickými způsoby z vlastních surovin. Při výrobě Al_2O_3 z alunitů se získává H_2SO_4 , V_2O_5 a galium.

Z vyvřelých hornin Českého masívu se pro úvahy o možnostech výroby Al_2O_3 hodí nejlépe fonolity, popř. i trachyty, představující petrograficky podobné horniny s foidy jinými než nefelín. Otázkami vhodnosti našich fonolitů k výrobě Al_2O_3 se zabýval již K o p e c k ý (1952). Zhodnocením suroviny z devíti lokalit zjistil, že vyhovuje pouze požadavku na vysoký obsah alkálií (až $>15\%$, z toho až $>9\%$ Na_2O); obsah Al_2O_3 však nedosahuje 25 %. Jako nejvhodnější se jeví fonolit Želenického vrchu, následuje Červený a Ryzelský vrch.

Od r. 1979 byl v resortu federálního ministerstva hutnictví a těžkého strojírenství řešen státní výzkumný úkol A 03-123-106 „Výroba Al_2O_3 z nebaxitových surovin“, v jehož rámci byly ve Vsesvazovém výzkumném a projekčním ústavu pro průmysl hliníku, hořčíku a elektrod v Leningradu (VAMI) provedeny zkoušky s fonolitem ze Želenického vrchu (sine, 1981). Zkoumaný fonolit lze zpracovávat sovětskou metodou. Obsah Al_2O_3 je nižší než v sovětských surovinách používaných v současnosti, avšak obsah alkálií odpovídá nejkvalitnějším nefelinovým rudám. Želenický fonolit je dále charakterizován vysokým obsahem Ga (40 ppm), Rb_2O (220 ppm), Li_2O (70 ppm) a ZrO_2 (1 210 ppm). K výrobě 1 t Al_2O_3

z fonolitu Želenice by bylo zapotřebí 5,3 t fonolitu, 10,2 t vápence, 2,07 t paliva (29,3 MJ/kg), elektrickou energii 1 450 kWh a teplo vodní páry (10,05 GJ). Vedlejšími produkty by bylo 0,77 t sody, 0,33 t potaše a 13 t cementu při výrobě 1 t Al_2O_3 (srovnej s daty na obr. 1).

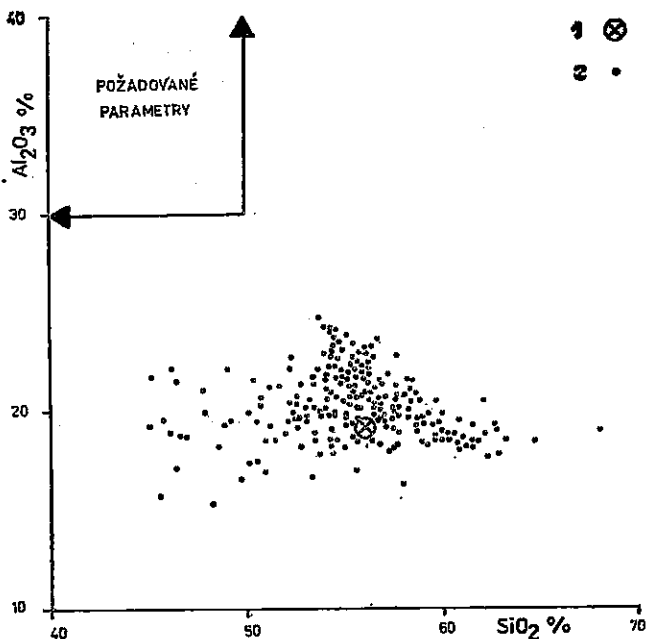
Jakostně technologické požadavky na fonolitické suroviny Al_2O_3 byly formulovány v r. 1979 ve Výzkumném ústavu kovů v Panenských Břežanech:

- min. obsah Al_2O_3 v suchém stavu (průměr na ložisko): 30 %
- max. obsah SiO_2 v suchém stavu (průměr na ložisko): 50 %
- způsob dobývání: povrchový
- min. mocnost suroviny: 3 m
- skrývkový poměr (pro jednotlivé bloky zásob): 10:1
- min. zásoby: 6 miliónů t Al_2O_3 v suchém stavu (v případě kombinace několika ložisek min. 1,5 miliónu t na jednom ložisku).

Pro posouzení vhodnosti fonolitů a trachytů Českého masívu k výrobě Al_2O_3 jsme shromáždili celkem 251 silikátových analýz, které reprezentují prakticky všechny významné i drobné výskyty těchto hornin v oblasti Českého masívu. Většina analýz (217) pochází z publikovaných dat shromážděných jednak K a v k o u (1968), jednak S h r b e n ý m a M a c h á č k e m (1973); zbytek byl čerpán z novější literatury a nepublikovaných pramenů.

Graf kondicemi požadovaných parametrů chemismu (Al_2O_3 versus SiO_2) je na obrázku 2. Vyplývá z něho, že hodnoty chemismu v žádném případě nedosahují parametrů požadovaných výše uvedenými kondicemi. Maximální obsah Al_2O_3 v severočeských fonolitech je 23–25 hmotnostních % při obsahu 54–56 % SiO_2 . U hornin vyhovujících kondicím obsahem SiO_2 (<50 %) dochází současně k poklesu Al_2O_3 . M a c h á č e k a S h r b e n ý (1971) studovali distribuci hlavních prvků v trachytech a fonolitech z celého světa a statisticky vyhodnotili 773 analýz těchto hornin. Z jejich výsledků vyplývá, že obsah SiO_2 se pohybuje v rozmezí 43–75 % (maximum 55–59 %) a obsah Al_2O_3 v rozmezí 10–26 % (maximum 18–19 %). Obsah Al_2O_3 v žádném případě nedosahuje 30 % a požadavek daný jakostními kondicemi je pro tento typ hornin nereálný. Obsah Al_2O_3 ve fonolitu ze Želenického vrchu představuje dokonce téměř maximum mezi fonolity v celosvětovém měřítku.

Požadavkům výroby Al_2O_3 relativně nejlépe vyhovují fonolity skupiny „C“ S h r b e n é h o a M a c h á č k a (1973), soustředěné především v širším okolí Mostu. Nejlepší z nich je lomově odkryté ložisko fonolitu na Želenickém vrchu u Želenic (max. 24,64 % Al_2O_3 ; průměr v surovině vytěžené za rok 1981: 23,30 % Al_2O_3). Následují fonolity Ryzelského vrchu u Hořan a Červeného vrchu u Braňan (max. à 24,10 % Al_2O_3), Lajsníku jz. od Rudolic (max. 23,50 % Al_2O_3), Ovčího vrchu zjz. od Kaňkova (max.



2. Graf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ trachy-
toidních neovulkanitů
(trachytů a fonolitů)
Českého masívu jako
parametrů požadova-
ných podmínkami vý-
zkumného ústavu kovů
v Panenských Břežanech
pro výrobu Al_2O_3 .
1 — průměrná trachy-
toidní hornina Českého
středohoří (V. Macháček - O. Šrbený,
1971); 2 — fonolity a
trachyty Českého ma-
sívu

23,36 % Al_2O_3) a Špičáku u Mostu (max. 23,01 % Al_2O_3). Mimo oblast Mostecka byly zvýšené obsahy Al_2O_3 zjištěny jen na ojedinělých lokalitách: Jelení vrch j. od Olešnice u Ústí nad Labem (max. 23,77 %), Tachovský vrch u Tachova jz. od Doks (pouze část tělesa; max. až 22,66 %), Kamenná hora a Střekov u Ústí nad Labem (jen část těles) a ve sporném případě Nového Dvora sz. od Teplíc (23,98 %; analýza před r. 1861!). Zajímavé jsou horniny z Vrátenské hory u Libovic a z Malého Špičáku a některých dalších drobnějších výskytů sv. od Kovářské v Krušných horách, které při velmi nízkém SiO_2 , vyhovujícím podmínkám (45–50 %), mají relativně zvýšené obsahy Al_2O_3 (okolo 22 %).

Alkalické neovulkanity Českého masívu s parametry nejvhodnějšími pro výrobu Al_2O_3 jsou plně srovnatelné se surovinami 3. skupiny Pivo-
v a r o v a et al. (1980), jejichž využití nepříchází dosud v úvahu pro ekonomicky neúnosné energetické nároky při relativně vysokém obsahu SiO_2 (50–60 %). Horniny s nižším obsahem SiO_2 (Malý Špičák, Vrátenská hora) — přes relativně nižší obsahy Al_2O_3 ve srovnání s jinými lokalitami — odpovídají již surovinám 2. skupiny, o jejichž využití se v SSSR začíná uvažovat. Vzhledem ke skutečnosti, že energetické nároky jsou i zde vysoké a že v SSSR se nebauxitové suroviny zpracovávají jen ve zvlášť odůvodněných případech (mimořádně vysoká spotřeba hliníku, odlehlost, neexistence jiných surovinových zdrojů, dostatečné zdroje energie, blízká ložiska vápence, odbyt vedlejších produktů ap.), je

otázka využití našich fonolitů a trachytů při výrobě Al_2O_3 zatím teoretická. Na druhé straně je nutné vzít v úvahu i možnost získávání četných vedlejších produktů, z nichž např. soda je u nás nedostatkovou surovinou a musí být ve velkém dovážena např. pro sklářský průmysl (jen v koncernu Sklo Union se její roční spotřeba pohybuje okolo 200 000 t při ceně 1 250 Kčs za 1 t!).

Sklářství

Alkalické neovulkanity jsou použitelné jako tavivo a současně barvivo při výrobě obalového a plochého skla. První pokusy s využitím fonolitů z ložisek Mariánská hora a Střekov vykonali Němci již začátkem tohoto století. Maximální spotřeba fonolitů ve sklářství byla během 2. světové války při nedostatku jiných surovin. V poválečném období se spotřeba v koncernu Sklo Union Teplice pohybovala okolo 40 000 t ročně; v současné době poklesla na 5 000 t. Důvodem byla jednak změna v technologii barvení skla, jednak objev ložiska živců u Halámek, které zajišťuje dostatek kvalitní tavicí suroviny. Samostatnému použití fonolitů jako taviva ve sklářství brání relativně vysoký obsah Fe_2O_3 , který se ve dříve používané hornině z Želenic pohyboval v rozmezí 1,85–2,05 % a měl by být nižší než 0,5 %.

Při staré technologii barvení skla se používalo Fe_2O_3 (z fonolitů) + MnO_2 (z burelu) v různém vzájemném poměru pro zelené a hnědé sklo. Dnes se používá k barvení zeleného skla Fe_2O_3 (původně z kyzových výpalků, dnes z bazaltů) + Cr_2O_3 (z chromvápenné strusky jako odpadu při výrobě ferrochromu v koncernovém podniku Kovohtute Istebné) a k barvení hnědého skla americké technologie na bázi „Chromoformu“ (polysulfidů Fe) s vysokou barvicí schopností. Limitující obsah Fe_2O_3 v surovině a tavivu je do 0,2–0,3 %.

Současný nezáměr sklářského průmyslu o fonolity je tedy vyvolán technologickými změnami v barvení a dostatkem jiných druhů surovin. V případě potřeby je surovinová základna trachytoidních hornin u nás dostačující. Ve sklářství není poměr Na/K rozhodující tak jako v keramice (při výrobě obalového skla je dokonce K_2O preferován) a bylo by tedy možné zužitkovat i některé trachyty s leucitem. Důležitý je celkově vysoký obsah alkálií. Preferují se dále horniny s nižším Al_2O_3 , ačkoliv i zvýšená množství Al_2O_3 jsou technologicky zvládnutelná, což je důležité vzhledem ke skutečnosti, že Al_2O_3 koreluje v těchto horninách kladně s obsahem alkálií. V bilanci perspektiv využití trachytoidních neovulkanitů Českého masívu se proto ukazuje, že pro sklářství jsou nejpoužitelnější suroviny se současně max. obsahem alkálií i Al_2O_3 , jež jsou rovněž

perspektivní surovinou pro případnou výrobu Al_2O_3 (Želenický vrch a celá oblast Mostecka). Tyto horniny mají i relativně nejnižší obsahy Fe_2O_3 , což je další důležitý faktor požadovaný sklářským průmyslem.

Roztavený rozpráškovaný fonolit je již sám o sobě tmavou viskózní sklovinou; této skutečnosti se dosud průmyslově nevyužívá a nabízí se tu tedy možnost technologického výzkumu pro další perspektivní využití fonolitů ve sklářství (sdělení ing. J. Hrdiny).

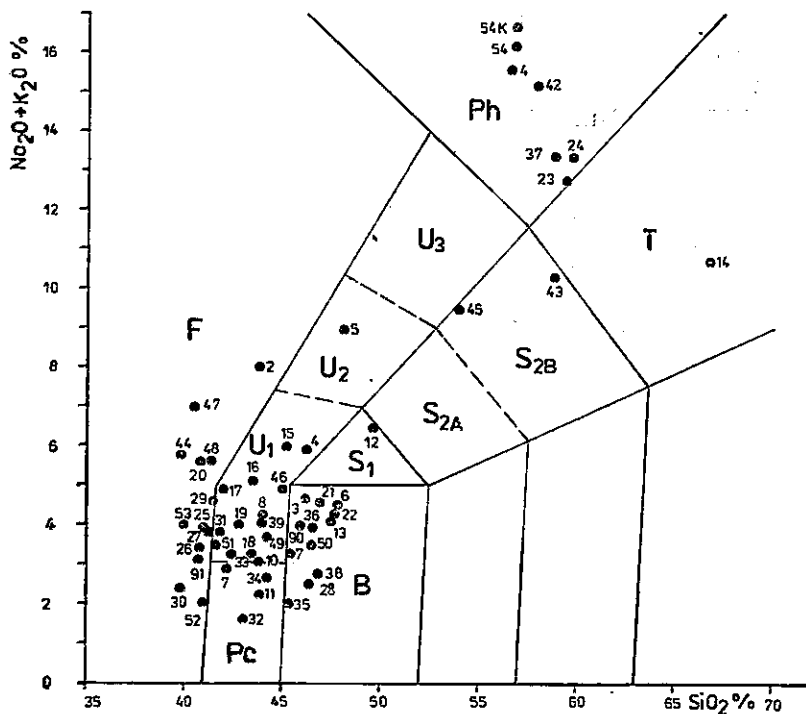
Keramika

Technologický výzkum alkalických neovulkanitů pro použití v keramickém průmyslu začíná pracemi Koeniga (1936, 1939). Alkalické neovulkanity jsou našim nejúčinnějším přírodním tavivem při výrobě stavební keramiky, použitelným vzhledem k relativně vysokému obsahu Fe_2O_3 tam, kde se nevyžaduje bílá vypalovací barva. V současné době se využívá fonolitů z Želenic ve směsi na výrobu hutných glazovaných obkládaček v závodě Rako II Rakovnických keramických závodů (RKZ), při výrobě dlaždic na konvejerové lince v Chlumčanských keramických závodech (CHKZ) a při výrobě keramické mozaiky v závodě CHKZ Staňkov. Celková roční spotřeba se nyní pohybuje okolo 10 000 t, v případě použití při výrobě obkládaček v ZKZ Podbořany se má zvýšit o 20 000 t. Perspektivní je širší využití alkalických neovulkanitů při výrobě dlaždic, kde při jejich aplikaci bude možné snížit vypalovací teploty o 50–80 °C. Otázky využití alkalických neovulkanitů v keramickém průmyslu byly analyzovány Hatákem (1977), Babůrkem et al. (1978) a Árendarikem a Štěpánkovou (1982). V rámci vlastního výzkumného úkolu, jehož výsledky jsou v této práci předkládány, bylo provedeno rozšířené laboratorně-technologické testování (Árendarik - Štěpánková, 1985).

Výběr vzorků a jejich petrografická charakteristika

Bylo testováno celkem 55 vzorků ze 45 lokalit alkalických neovulkanitů. Výběr vzorků se řídil těmito požadavky: 1. lokalita otevřená lómem (v těžbě nebo mimo těžbu); 2. zásoby ověřené minimálně v kategorii C₂; 3. nízký obsah SiO_2 , popř. obsah foidů. Ke zkouškám byly vybrány pouze vzorky z lokalit splňujících alespoň dvě z uvedených kritérií. Byly zkoušeny pokud možno nejjemnější („odpadní“) frakce hornin z úpraven.

Testy zahrnovaly prakticky všechny petrografické typy alkalických neovulkanitů Českého masívu mimo nejbazičtější horniny. Klasifikační graf Le Maitra (1984) s vynesným chemismem všech studovaných vzorků je na obrázku 3.



3. Klasifikační graf $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ (podle R. W. Le Maitra, 1984) s pozicí laboratorně testovaných vzorků pro keramické účely v ÚNS Kutná Hora. Lokalizace vzorků je uvedena v podkapitole „Přehled zkoumaných vzorků“

F — foidity; Pc — pikrobazalt; U_1 — tefrit ($ol < 10\%$) a bazanit ($ol > 10\%$); U_2 — fonotefrit; U_3 — tef fonolit; Ph — fonolit; B — bazalt [a olivinický bazalt]; S_1 — trachybazalt [draselný trachybazalt]; $S_{2A,B}$ — trachyandezity (S_{2B} — latit); T — trachyt

Lokalizace vzorků s petrografickými názvy hornin, doplněnými na základě mikroskopického studia, jsou uvedeny v následujícím přehledu. V případě trachybazaltu a trachyandezitů se jedná vesměs o draselné typy ($\text{Na}_2\text{O} - 1,5 < \text{K}_2\text{O}$). Petrografické studium sestávalo z makroskopického popisu, mikroskopického studia, rtg.-difrakce, chemických analýz, jejich přepočtů na Niggliho ekvivalentní normy a grafického znázornění v trojúhelníku QLM. Veškeré analýzy byly provedeny v Ústavu ne-

rovných surovin v Kutné Hoře. Výsledky jednotlivých analýz jsou uvedeny v práci Árendarika a Štěpánkové (1985).

Přehled zkoumaných vzorků

1. Březín (okr. Plzeň-sever), 30 km sz. od Plzně; tefrit.
2. Císařský lom (okr. Děčín), 1,5 km z. od Šluknova; olivinický blíže nespecifikovaný foidit [podle Geologické mapy ČSSR 1 : 200 000 list M-33-IX Děčín; olivinický bazalt].
3. Červený Újezd (okr. Teplice), 16 km j. od Teplic; olivinický bazalt.
4. Červený vrch (rozhraní okresů Most a Teplice), 1 km sz. od Braňan; fonolit [podle Šhrbeného (1980) slabě sodalitický].
5. České Hamry (okr. Chomutov), 6 km j. od Vejprt; fonotefrit [podle Šhrbeného (1980) sodalitický trachybazalt].
6. Číhaná (okr. Karlovy Vary), 5 km jz. od Bochova; olivinický bazalt.
7. Děpoltovice (okr. Karlovy Vary), 7 km sz. od Karlových Varů; nefelinický pikrobazalt [podle Šhrbeného (1980) melilitický nefelinit].
8. a 9. Dobkovičky (okr. Litoměřice), 5 km ssz. od Lovosic; bazanit (č. 8) a olivinický bazalt blízký bazanitu (č. 9).
10. a 11. Dolánky (okr. Teplice), 6 km jjv. od Teplic; bazanit blízký pikrobazaltu (č. 10) a pikrobazalt (č. 11).
12. Dubičná (okr. Litoměřice), 17 km sv. od Litoměřic; draselný trachybazalt blízký šošonitu.
13. Heřmanice (okr. Liberec), Frýdlantský výběžek; olivinický bazalt.
14. Heřmanov-Štěnská (okr. Karlovy Vary), 6 km vjv. od Teplé; trachyt (nejkyselejší studovaná hornina).
15. Hradišský vrch (okr. Tachov), 1,5 km jv. od Konstantinových Lázní; nefelinický bazanit.
16. a 17. Chraberce (okr. Louny), 7 km ssv. od Loun; nefelinický bazanit.
18. Chuchelná (okr. Semily), 2 km zsz. od Semil; nefelinický tefrit.
19. Krásný Les (okr. Liberec), 4 km sv. od Frýdlantu; nefelinický tefrit.
20. Libá (okr. Cheb), 10 km zsz. od Františkových Lázní; olivinický foidit (foid nelze určit kvůli alteraci mezostáze, viz též Šhrbený, 1979).
21. a 22. Libochovany (okr. Litoměřice), 8 km sz. od Litoměřic; bazalt.
23. Mariánská skála (okr. Ústí nad Labem), levý břeh Labe v Ústí n. Labem; fonolit těsně na hranici s trachytem [podle Šhrbeného a Macháčka (1973) sodaliticko-zeolitický alkalický trachyt s plagioklasovou příměsí].

24. Maršovická hora (okr. Česká Lípa), 6 km sz. od Doks; fonolit [podle Shrbeného a Macháčka (1973) sodalitický fonolit s analcimovou příměsí].
25. Měrunice (okr. Teplice), 12,5 km jv. od Mostu; olivinický nefelinit.
- 26., 27. a 28. Mikulovice (okr. Chomutov), 3 km sz. od Kadaně; leucitit [č. 27 blízký leucitickému tefritu; č. 28 silně alterovaný].
29. Mokrá (okr. Karlovy Vary), 5,5 km sv. od Žlutic; nefelinit blízký nefelinickému tefritu.
30. a 31. Obřice (okr. Litoměřice), 2,2 km zsz. od Třebenic; č. 30 silně alterovaný olivinický leucitit ? (nejbazičtější studovaná hornina; podle Geologické mapy ČSSR 1 : 200 000 list M-33-XIV Teplice olivinický nefelinit); č. 31 leucitický bazanit blízký olivinickému leucititu.
32. Pelechov (okr. Jablonec n. Nisou), 1,5 km vjv. od Železného Brodu; pikrobazalt.
33. Polevsko (okr. Česká Lípa), 4 km sz. od Nového Boru; nefelinický bazanit.
34. Proseč (okr. Semily), 3 km jv. od Železného Brodu; pikrobazalt.
35. Ratiboř (okr. Karlovy Vary), 5,5 km sz. od Žlutic; bazalt blízký pikrobazaltu.
36. Rotava (okr. Sokolov), 6 km jv. od Kraslic; olivinický nefelinický bazalt [podle Shrbeného (1980) olivinický nefelinit].
37. Ryzelský vrch (okr. Most), mezi Mostem a Hořany; fonolit [podle Shrbeného a Macháčka (1973) sodalitický].
38. Slapany (okr. Cheb), 5 km jjv. od Chebu; olivinický nefelinický bazalt [podle Shrbeného (1979) nefelinický bazanit].
39. Smrčí (okr. Semily), 4 km sz. od Semil; nefelinický bazanit.
40. Soutěsky (okr. Děčín), 3 km zsz. od Benešova n. Ploučnicí; olivinický bazalt.
41. Stráž n. Ohří (okr. Karlovy Vary), 9 km sv. od Ostrova n. Ohří; leucitit?
42. Špičák (okr. Most), 2 km v. od Mostu; fonolit [podle Shrbeného a Macháčka (1973) sodalitický fonolit s příměsí analcimu].
43. Tachovský vrch (okr. Česká Lípa), 3 km jjz. od Doks; trachyandezit (latit) blízký trachytům [podle Shrbeného a Macháčka (1973) silně sodalitický alkalický trachyt s nefelinovou příměsí na přechodu k fonolitům].
44. Těchlovice (okr. Děčín), 7,5 km jjz. od Děčína; olivinický nefelinit.
45. Věštanský vrch (okr. Teplice), 6 km v. od Teplíc; trachyandezit (latit) blízký tefrofonolitu.
46. Větrov (okr. Liberec), 2 km jjz. od Frýdlantu; nefelinický bazanit.

47. a 48. Vinařická hora (okr. Kladno), 4 km sz. od Kladna; olivinický nefelinit.
49. Volfartice (okr. Česká Lípa), 9 km zjz. od Nového Boru; nefelinický tefrit.
50. Vrbička (okr. Louny), 6 km s. od Lubence; olivinický leucitický bazalt.
51. a 52. Všechlapy (okr. Teplice), 4 km jz. od Teplic; nefelinický bazalt blízký olivinickému nefelinitu (č. 51) a olivinický nefelinit blízký pikrobazaltu (č. 52).
53. Žalmanov (okr. Karlovy Vary), 6 km sz. od Bochova; nefelinit.
54. a 54K. Želenický vrch u Želenic (okr. Most), 7,5 km v. od Mostu; fonolit [nejalkaličtější studovaná hornina; podle Shrubeného a Macháčka (1973) sodalitický fonolit s příměsí analcimu; č. 54K je kontrolní vzorek].

Technologické rozborý a jejich výsledky

Jednotlivé vzorky byly před laboratorním testováním drceny na čelistových drtičích, rozemlety ve válcovém mlýně na frakci 2—3 mm a kvartováním redukovány na množství 4 kg. Technologické hodnocení samostatných vzorků bylo provedeno pomocí žárového mikroskopu; byly provedeny zkoušky tavitelnosti při $t = 1\ 050, 1\ 100, 1\ 150$ a $1\ 180\ ^\circ\text{C}$ (vyhotovení žárových mikroskopických křivek). Dále byl sledován tavicí účinek těchto hornin ve hmotě na výrobu slinuté dlaždicové hmoty Rakovnických keramických závodů. Fonolit Želenice byl v provozní receptuře nahrazován jednotlivými vulkanity a výsledné zkušební hmoty vypalovány na $t = 1\ 050, 1\ 100, 1\ 120$ a $1\ 140\ ^\circ\text{C}$; na výpalcích byla sledována nasákavost, smrštění a pevnost v tahu. Na základě petrografického složení (zhodnocení jednotlivých horninových skupin) a výsledků technologických zkoušek bylo vybráno 15 vzorků, u kterých byl sledován vliv množství přídavku na slinutost hmoty. U pěti vybraných vzorků byly dále připraveny hmoty diturvitové receptury (s pórovinovými jíly namísto kameninových).

Průběh zkoušek a jejich výsledky jsou podrobně zhodnoceny v práci Árendarika a Štěpánkové (1985). Výsledky typických reprezentantů hlavních horninových skupin jsou uvedeny v tabulce 1.

Všechny testované horniny jsou použitelné v keramice; mezi jednotlivými vzorky (i různých petrografických typů) nebyly zjištěny žádné markantní rozdíly. Zatímco trachytoidní horniny se vypalují světle, bazaltoidní vulkanity vesměs tmavě. Nejradikálnější tavicí účinky v rámci jednotlivých skupin měly: fonolity Želenice (54), Ryzelský vrch (37) a Čer-

Tabulka 1
Výběr výsledků technologických rozborů reprezentantů jednotlivých horninových typů

hornina	číslo vzorku	(1)				(2)		žáru- vzdornost [Z]	
		teploty (°C)				nasákvavost (%) při t (°C)	smrštění (%) při t (°C)		
		počátku smršťování	počátku slinování	konce slinování	počátku tavení				
fonolit	4	1 090	1 115	1 185	1 260	9,5	1,0	3,4	150/152
fonolit	37	1 140	—	1 215	1 255	10,0	1,2	3,6	152/153
fonolit	54	1 080	—	1 220	1 285	7,3	1,0	4,5	152/154
nefelinit	53	1 120	1 115	—	1 200	7,2	0,2	4,4	135/138
olivinitický nefelinit	47	980	1 120	—	1 200	7,0	0,0	5,0	135/138
leucitit	26	1 080	1 170	—	1 200	8,0	1,0	4,4	135/138
olivinitický nefelinit	30	1 160	1 200	—	—	8,5	0,5	4,2	141/143
?olivinitický foldit	20	1 100	1 170	—	—	7,2	0,1	3,6	135/138
nefelinitický tefrit	19	1 160	—	—	1 230	6,5	0,2	3,0	135/138
nefelinitický bazanit	51	1 140	1 200	—	1 230	6,8	0,0	4,8	132/135
bazalit olivinitický	22	1 170	—	1 190	1 200	7,7	0,1	3,6	135/138
bazalt	6	1 140	1 160	—	1 200	8,0	0,0	3,4	135/138

Lokalizace vzorků je uvedena v přehledu v textu. (1) Samostatné vzorky alkalických neovulkanitů zkoušené v žárovém mikroskopu Karl-Zeiss Jena MH-2 v laboratoři ÚNS Kutná Hora podle návrhu ČSN 72 1084; (2) Zkoušky na lisovaných dlaždicích ve směsi slinité dlaždicové hmoty RKZ Rakovník.

vený vrch (4), nefelinit Žalmanov (53), olivinický nefelinit Vinařická hora (47), leucitit Mikulovice (26), olivinický blíže neurčený foidit Libá (20), nefelinický tefrit Krásný Les (19), nefelinický bazanit Všechlapy (51) a olivinický bazalt Číhaná (6). Zvýšením obsahů vulkanitů ve hmotě ze 17 na 30 % nedochází k výraznému ovlivnění hodnot nasákavosti v rozmezí $t = 1\ 120\text{--}1\ 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, snížení o 4–5 % však nastává při $t = 1\ 040\text{--}1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vulkanity ze skupiny nefelinitů (\pm olivín) a bazanitů a některé olivinické bazalty urychlují slinovací proces, avšak zároveň snižují interval slinutí při výpalu (u pracovních hmot nastává brzy měknutí).

Závěr

Provedení chemicko-technologické testace petrograficky charakterizovaných vzorků alkalických neovulkanitů Českého masívu z lokalit s existujícími lomy nebo s dostatečnými ověřenými zásobami rozšiřuje možnosti využití této netradiční suroviny v keramické výrobě. Její aplikace by díky zvýšenému obsahu alkálií (danému obsahem foidů) vedla ke snížení vypalovacích teplot a tím k úspoře energie; díky petrografické pestrosti by umožňovala výrobu keramických produktů se světle až různobarevně se pálícím střepem při různých intervalech slinutí, v závislosti na ekonomice výroby a možnostech dodržování technologické disciplíny. Nehledě k úsporám energie, alkalické neovulkanity se v keramice uplatňují jako levná náhrada za živce; v řadě případů se přitom jedná o předdrcený meziprodukt, představující odpad suroviny těžené pro jiné účely.

Alkalické neovulkanity trachytoidní řady mohou být kdykoliv znovu použitelné ve sklářství, dojde-li ke změnám výrobních technologií, resp. k nedostatku dnes používaných surovin. Otázka výroby Al_2O_3 z fonolitů zůstává stále utopíí; složení našich fonolitů je srovnatelné se složením hornin, s nimiž se např. v SSSR uvažuje jako s potencionálními zdroji hliníku, ale jejich současné zužitkování není z energetických důvodů ekonomické. V ekonomice výroby by však hrála důležitou roli i možnost získávání vedlejších produktů prakticky bezodpadovou technologií; z nich např. soda je nedostatková a musí být ve značném množství pro náš sklářský průmysl dovážena.

Nejkvalitnější potenciální surovinou k výrobě Al_2O_3 je fonolit Želenického vrchu u Mostu, následovaný dalšími fonolity z Mostecká (Červený vrch, Ryzelský vrch, Špičák aj.). I když jsou ve sklářství preferovány draselné typy surovin, maximální obsahy alkálií činí fonolity z uvedených lokalit rovněž nejkvalitnější surovinou tohoto oboru. Jsou nejžádanější i v keramickém průmyslu, kde však lze aplikovat prakticky všechny trachytoidní i bazaltoidní vulkanity sodné řady. Ložisko Žele-

nický vrch bylo delimitováno do sféry Českých keramických závodů a jako jedině v Českém masívu je pro tyto účely těžen; pro značné perspektivy v jiných oborech by bylo z národohospodářského hlediska účelné přeorientovat současnou keramickou výrobu na jiná ložiska, která jsou podle předložených výsledků (tabulka 1; Ārendarík - Štěpánková, 1985) vyhovující a mohou ležet i blíže centrům keramické výroby.

K tisku doporučil P. Šeba

Literatura

- Ārendarík, J. - Štěpánková, J. (1982): Využití alkalických netradičních vulkanických hornin jako tavicí příměsi pro keramické účely. — MS Úst. nerost, surovin. Kutná Hora.
- (1985): Chemicko-technologický a mineralogicko-petrografický výzkum alkalických neovulkanitů v širší oblasti Českého středohoří. — MS Úst. nerost. surovin. Kutná Hora.
- Babůrek, J. - Haták, B. - Dřevo, J. - Voráček, Z. (1978): Návrh dalšího postupu k ověření využití slinovců pro intenzifikaci a zefektivnění výroby a používání účinných taviv — znělce. — MS Výzk. úst. keramiky. Horní Bříza.
- Haták, B. (1977): Náhrada znělce Želenice. — MS Výzk. úst. keramiky. Horní Bříza.
- Holý, F. - Kavka, J. (1962): „Bořického vrch“ — zjlovělé znělcové těleso u Malého a Vysokého Března, jz. od Mostu. — Acta Univ. Carol., Geol., 1, 2, 85—106. Praha.
- Chrt, J. - Jurák, J. (1980): Severočeské vulkanity — základní prognózní ocenění na fluorit, baryt, rudy a speciální minerály. — MS Geindustria. Praha.
- Kalužskij, N. A. (1981): Hliník z nefelínu, alunitu, kaolinu, břidlic, popela a dalších podobných surovin. — Sov. Export, 1/100, 43—44. Moskva.
- Kavka, J. (1961): Kaolinizované znělcové těleso u Vysokého a Malého Března, jz. od Mostu. — Acta Univ. Carol., Geol., 2, 101—117. Praha.
- (1968): Tabelare pri hemia kaj minerala konsisto de la nordbohemiaj fonolitoj. — Geologie Internacia, 1, 101—102. Montevideo.
- Koenig, C. J. (1936): Use of syenite in semivitreous ware. — J. Amer. ceram. Soc., 19, 295—298; 20, 148—152. Easton.
- (1939): Nepheline syenite in ceramic wares. — Bull. eng. Exper. Ohio St. Univ., 103, 1—87. Lakewood.
- Kopecký, L. (1952): Zpráva o výsledcích studia alkalických vyvřelin v oblastech třetihorního vulkanismu v Čechách z hlediska vhodnosti pro výrobu Al₂O₃. — MS Geofond. Praha.
- Kopecký, L. - Pišová, J. (1958): Zpráva o geologickém a mineralogickém výzkumu terciéru mezi Braňany a Bilinou za rok 1957. — MS Ústř. úst. geol. Praha.
- Le Maitre, R. W. (1984): A proposal by the IUGS Subcommission on the systematics of igneous rocks for a chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali silica (TAS) diagram. — Aust. J. Earth Sci., 31, 243—255. Melbourne.
- Macháček, V. - Šrbený, O. (1971): Distribution of essential elements in trachytic rocks. — Čas. Mineral. Geol., 16, 3, 225—237. Praha.
- Michajlov, B. M. - Bronevoj, V. A. - Bykov, A. D. et al. (1976): Geologičeskije predposylki rassirenija syr'jevoj bazy aljuminijevoj promyšlennosti v Sibiri i na Daľnem Vostoke. — Sov. Geol., 7, 3—14. Moskva.

- Pivovarov, V. V. - Dancig, S. Ja. - Aman, Je. A. - Odokij, B. N.
 (1980): Neboksitovaja syr'jevaja baza aljuminijevoj promyšlennosti Sibiri i Dalnego Vostoka. — *In: Obzor ekonomika mineralnogo syr'ja i geologorazvedočnych rabot*, VIEMS, Min. Geol. SSSR, 1—26. Moskva.
- Shrbený, O. (1966): Fosilní zvětralina čedičové horniny v podloží miocénu u Bořislavi v Českém středohoří. — *Věst. Ústř. Úst. geol.*, 41, 2, 105—110. Praha.
- (1979): Geochemistry of the West Bohemian neovolcanics. — *Čas. Mineral. Geol.*, 24, 1, 9—21. Praha.
- (1980): Chemical composition of the alkaline neovolcanics of the Krušné hory Mts., Bohemia. — *Věst. Ústř. Úst. geol.*, 55, 1, 1—10. Praha.
- Shrbený, O. - Macháček, V. (1973): Geochemistry of trachytic rocks of the České středohoří Mts. — *Čas. Mineral. Geol.*, 18, 2, 131—161. Praha.
- sine (1981): Laboratornyje issledovanija po kompleksnoj pererabotke čechoslovackich fonolitov na glinozem i drugije produkty. — *MS Výzk. a vývoj. úst. záv. Slov. nár. povst. Žiar n. Hronom.*

Perspective utilization of alkaline neovolcanic rocks of the Bohemian Massif

(Summary of the Czech text)

Jan Árendarik - Jiří Jiránek - Jana Štěpánková

Received January 22, 1987

The work is centered at the possibilities of the use of alkaline neovolcanic rocks at the production of Al_2O_3 , in the glass and ceramics industries.

Appreciation of the utilization of Czechoslovak neovolcanic rocks in the western and northern parts of the Bohemian Massif for the productions of Al_2O_3 is based on comparison with the USSR. Presently, Al_2O_3 is produced in the USSR from bauxite, nepheline rocks (Kola peninsula, Siberia) and from alunite (Azerbaijan). The nepheline materials have been divided according to industrial utilization into three groups (Pivovarov et al., 1980):

1. nepheline feldspar-free material, mainly the rocks of the urtite group (60–90 % nepheline; $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 26$ %; $\text{SiO}_2 \leq 45$ %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 5$ %; $\text{R}_2\text{O} \geq 10$ %);
2. nepheline rocks of theralite, i.e. alkaline gabbroids with nepheline (10–50 % of nepheline; $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 22$ –25 %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 7$ –10 %; $\text{R}_2\text{O} = 8$ –12 %);
3. nepheline syenites (10–40 % nepheline; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$ –24 %; $\text{SiO}_2 = 50$ –60 %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2$ –7 %; $\text{R}_2\text{O} = 10$ –14 %).

At present, only the resources of group 1 are being exploited and processed. The possibility to use the rocks of group 2 is being tested. Processing of the rocks of group 3 is not economic at present, notably because of their high content of SiO_2 . The production of Al_2O_3 from nepheline raw materials and alunite is a Soviet patent. Nepheline "ore" is mixed with limestone at 1 : 3. In contrast to bauxitic raw materials, virtually no waste is formed during processing, but a disadvantage is the high electric energy consumption.

The problem of the applicability of the Czechoslovak phonolites for the production of Al_2O_3 was already studied by Kopecký (1952). Having evaluated the material from nine localities he found that they fulfilled

only the requirement for a high content of alkalis (up to $> 15\%$, thereof $> 9\%$ Na_2O), whereas the content of Al_2O_3 did not reach 25% . Tests of the phonolite from the Želenický vrch Hill were performed in the research institute VAMI in Leningrad in 1979. A lower content in Al_2O_3 than in the presently used Soviet raw materials was determined, but the content in alkalis corresponds to the highest-quality nepheline materials (sine, 1981). The alkaline neovolcanites of the Bohemian Massif are fully comparable with the 3rd group materials after Pivo-
varov et al. (1980). The best phonolite deposit from Želenický vrch Hill contained in the extracted material the average of 23.30% Al_2O_3 in 1981. According to Ārendarik - Štěpánková (1985), the content of Al_2O_3 in this deposit is 22.93% and the content of SiO_2 55.37% . Several other localities having a lower content of Al_2O_3 and SiO_2 can be classed into the 2nd group. Considering the fact that the energetic demands are also high in this case and that in the USSR non-bauxitic materials are processed in particularly justified cases only, the question of the utilization of Czechoslovak phonolites and trachytes in the production of Al_2O_3 is more than theoretical for the time being.

The alkaline neovolcanites are utilizable as a fluxing agent and simultaneously colouring agent at the production of packing and sheet glass. The first attempts to use phonolites in glass industry were made in this country as early as at the beginning of this century. Maximum consumption was during World War II, during the shortage of other raw materials. In the post-war period, the consumption in the concern Sklo Union Teplice was about $40\,000\text{ t}$ per year; it has dropped to $5\,000\text{ t}$ per year now. The reason was both a change in the technology of the colouring of glass and the deliveries of Czechoslovak feldspars as melting raw material. The higher content of Fe_2O_3 in phonolites is also considered to be a disadvantage. In glassmaking, the Na/K ratio is not as decisive as in ceramics, and in the production of packing glass K_2O is even preferred. In general, rocks with high contents of alkalis and a lower content of Al_2O_3 are preferred, even though increased contents of Al_2O_3 are technologically manageable, too. From this it results that the most suitable raw materials for the production of packing and sheet glass are in Czechoslovakia the phonolites of the Želenický vrch Hill and other phonolites of the Most region. In case of a technological research and a resulting comeback of the modified technology, the use of phonolites in glass industry appears to be highly promising, having a practically unlimited raw material base in this country.

The technological research of alkaline neovolcanites for the use in ceramics industry begins with the papers published by Koenig (1936, 1939). Alkaline neovolcanites are among the most effective natural

fluxing agents in the production of construction ceramics. Considering the relatively high content of Fe_2O_3 , they may be used in cases where no white fired colour is required. Presently, the phonolites from the Želenický vrch Hill is used for the production of compact glazed tiles, in the production of tiles on a conveyer line and in the production of ceramics mosaic. The total consumption per year is approximately 10 000 t now and if they are used in the production of tiles in Podbořany, it would increase by 20 000 t. Promising is the use of alkaline neovolcanic rocks, notably in the production of floor tiles, where — if they would be applied — it might be possible to lower the burning temperature by 50—80 °C. Within the framework of the research, extended laboratory-technological testing was performed (Árendarik - Štěpánková, 1985), whose results are being presented in this paper.

The total number of 55 samples was tested from 45 localities of alkaline neovolcanites. The selection of samples was made according to the following criteria: (1) locality opened by a quarry (in operation, out of operation); (2) reserves verified by geological exploration at least in industrial categories; (3) material with low SiO_2 content, or with content of foids. Samples from localities fulfilling at least two of the mentioned criteria were selected. The possibly finest ("waste") fractions of rocks from preparation plants were tested.

The petrographic study of samples consisted in macroscopic description, microscopic study, X-ray diffraction analysis, chemical analysis, their conversion into Niggli equivalent norms and graphic representation in modified triangle QLM. Technological testing of samples was made by using a heating microscope (making of glowing microscopic curves). The melting effect of the tested rock types was observed in the substances for the production of sintered tiles by burning to $t = 1050, 1100, 1120,$ and 1140 °C. The absorptivity, shrinkage, and tensile strength were traced on firings. On the basis of the petrographic composition and the results of technological tests 15 samples were selected, in which the influence of the amount of the tested sample (17 and 30 % in substance) at firing to various temperatures was studied. Within the temperature range of 1120—1150 °C, the increase of the content of the sample in the substance does not significantly influence the values of absorptivity. Within the temperature range of 1040—1050 °C, however, the absorptivity decreases by 4—5 % at 30 % content of sample in the substance. The materials from the nephelinite (\pm olivine) and basanites group and some olivine basalts speed up the sintering process, but they simultaneously lower the sintering interval at firing (in bodies softening occurs soon). The most radical melting effects within the individual petrographic rock types were in: the Želenický vrch pho-

nolites (54), the Ryzelský vrch (37) and Červený vrch (4) phonolites, the Žalmanov nephelinite (53), the Vinařická hora (47) olivine nephelinite, the Mikulovice (26) leucite, the not precisely terminated Libá olivine foidite (20), the Krásný les nepheline tephrite (19), the Všechlapy nepheline basanite (51), and the Číhaná olivine basalt (6).

In concluding, we wish to state that according to the present-day knowledge on the Czechoslovak volcanites in the region of the Bohemian Massif, they are not suitable for the production of Al_2O_3 . The alkaline neovolcanites of the trachytoid series are at any time newly utilizable in the glass industry, if the present-day technology of the production of packing and sheet glass changes. The application of these raw materials in the ceramics industry is highly prospective and will lead to both an increase of the number of plants utilizing neovolcanites in the substances they produce and in the increase of the content of these melting components in the substances. The neovolcanites replace the expensive feldspars and they lead to economies as a consequence of the lower firing temperature. The most prospective are the phonolites occurring in the surroundings of the town of Most, particularly in the Želenický vrch deposit.

Přeložila H. Šilarová

Explanation of table 1

Table 1. Selection of the results of technological analyses of the representatives of individual rock types.

The localization of samples is given in a survey in the text. (1) Individual samples of alkaline neovolcanites tested under heating microscope Karl Zeiss Jena MH-2 in the laboratory of the Institute of Mineral Raw Materials Kutná Hora, according to Czechoslovak standard 72 1084; (2) tests of pressed paving tiles on mixture of sintered tile substance RKZ Rakovník.

Explanation of text-figures

1. Diagram of processing of nepheline substance in the USSR converted to production of 1 t of Al_2O_3 [according to N. A. Kalužskij, 1981].
2. Diagram of Al_2O_3 of the trachytoid neovolcanites (trachytes and phonolites) of the Bohemian Massif as parameters required according to the conditions of the institute Výzkumný ústav kovů in Panenské Břežany for the production of Al_2O_3 . 1 — average trachytoid rock of the České středohoří Mts. (V. Macháček - O. Shrbený, 1971); 2 — phonolites and trachytes of the Bohemian Massif.
3. Classification diagram of $Na_2O + K_2O/SiO_2$ (after R. W. Le Maitre 1984) with position of laboratory-tested samples for ceramics purposes in the Institute of Mineral Raw Materials in Kutná Hora. Localization of samples as in subchapter „Přehled zkoumaných vzorků“ (Survey of tested samples).

F — foidites; Pc — picrobasalt; U₁ — tephrite (ol < 10 %) and basanite (ol > 10 %); U₂ — phonotephrite; U₃ — tephrophonolite; Ph — phonolite; B — basalt (and olivine basalt); S₁ — trachybasalt [potassium trachybasalt]; S_{2A,B} — trachyandesites (S_{2B} — latite); T — trachyte.

Перспективы использования щелочных неовулканитов Чешского массива

На основании современного практического опыта обсуждаются возможности использования щелочных неовулканитов Чехословакии в керамическом и стекольном производстве и в производстве глинозема. Фонолиты Чешского массива по своему составу сравнимы с некоторыми небокситовыми ресурсами глинозема в СССР, использование которых пока неэкономично. В стекольном производстве фонолиты использовались уже в прошлом; в настоящее время их больше не используют в связи с изменениями технологии окрашивания стекла. Наиболее перспективными они являются для керамического производства, в котором можно использовать вулканиты как трахитоидного, так и базальтоидного рядов. В качестве флюса они представляют собой дешевый заменитель полевых шпатов, понижая еще, кроме того, температуру обжига. Была произведена петрографическая и в лабораторных условиях химико-технологическая оценка 55 образцов с местонахождений, на которых были проверены запасы сырья. Наилучшим видом сырья для всех обсуждаемых областей использования является фонолит Желеницкого холма и других местонахождений в окрестностях г. Мост.

Přeložil A. Kríž

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 jich 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 útvarech 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).

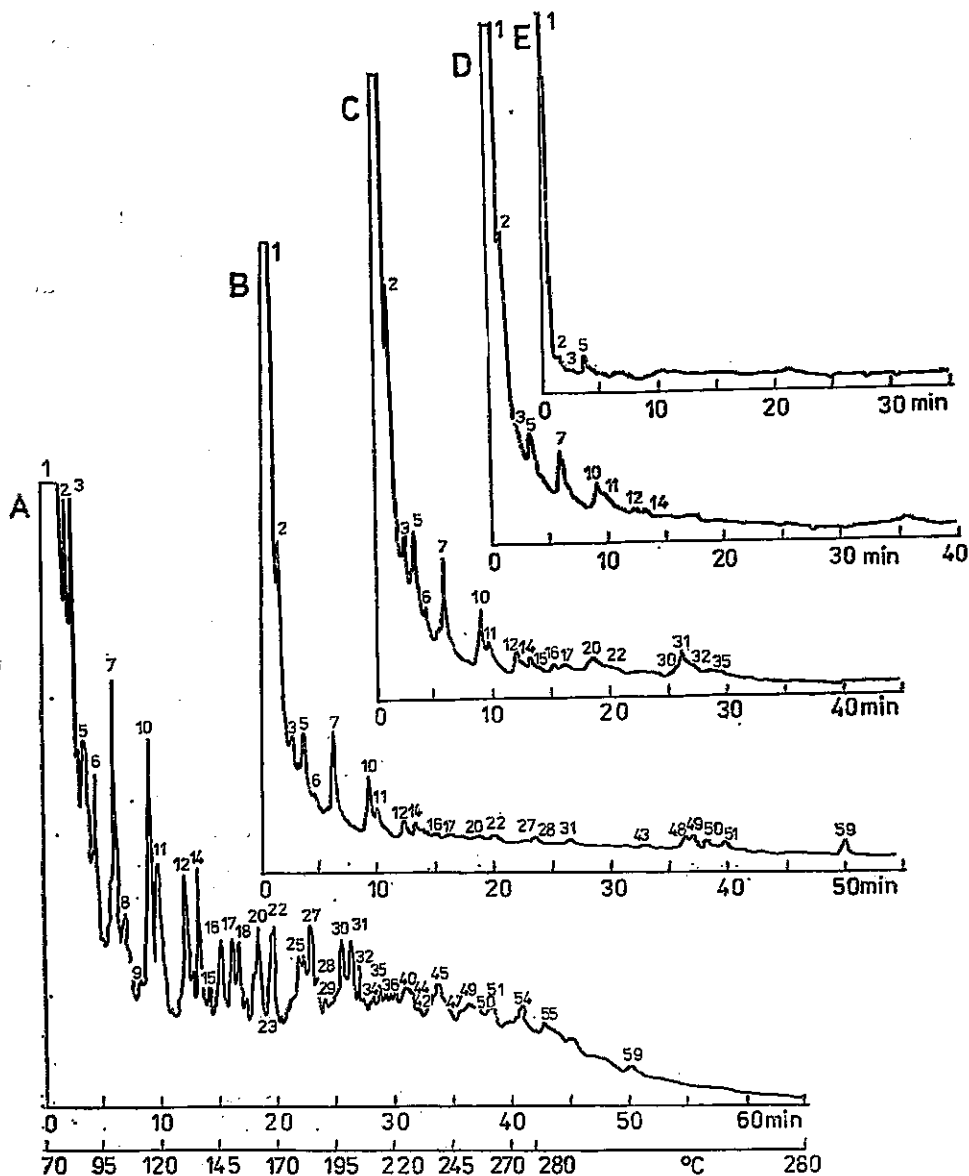
Plynově chromatografickou analýzou pyrolýzních produktů [při zvolené experimentální technice] byly zjištěny alifatické uhlovodíky C_{1-6} , alicyklické uhlovodíky C_{4-6} , benzen, toluen, etylbenzen, *m*-, *p*-, *o*-xylen, styren, fenol, metylstyren, inden, indan, *p*-cymen, divinylbenzen, naftalen, 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

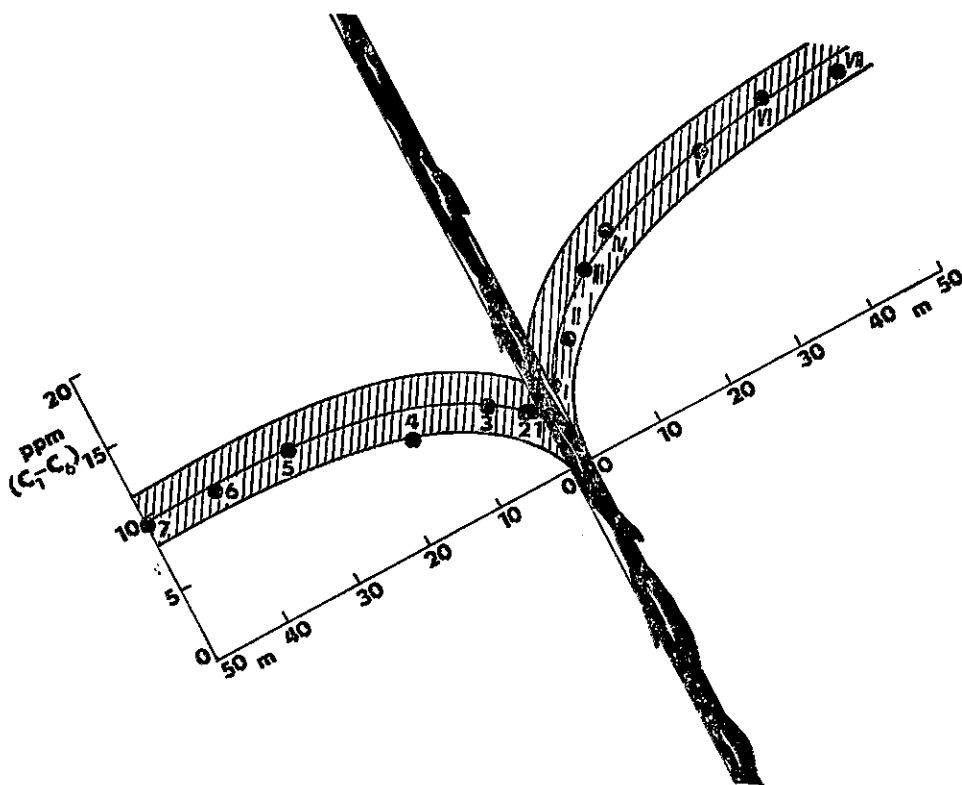
typ antraxolitu	celkové složení antraxolitu [%]				elementární složení organické hmoty antraxolitu [%]					poznámky
	U	UO ₂	orga- nická hmota	be- le- stní složky	C	H	O	N	S	
uranový antraxolit	11,30	12,84	79,4	7,8	86,9	5,8	8,0	0,08	0,22	1) Ad — 0,2 %; organic- ky vázaný As — 0,3 %, Cl — 0,003 %, Br — 0,002 %, J — 0,0008 % 2) Ad — 0,28; organic- ky vázaný As — 0,27 %, Cl — 0,004 %, Br — 0,003 %, J — 0,008 %
	18,39	20,85	70,3	8,8	85,8	4,8	9,2	0,05	0,35	
	24,94	28,28	65,5	6,2	84,88	3,9	10,0	0,08	1,14	
	33,07	37,50	46,2	16,3	92,39	3,2	6,5	0,15	0,56	
kapénkový antraxolit	55,79	63,27	14,1	22,6	92,16	2,8	4,5	0,04	0,52	
	0,005	0,00	99,71)	0,0	83,77	6,12	8,19	0,05	1,57	
	0,005	0,00	99,82)	0,0	82,96	6,83	8,25	0,06	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 %.

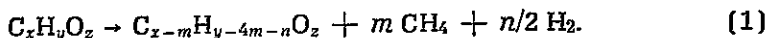
Finálními produkty radiolýzy antraxolitové organické hmoty jsou pevné látky a plyny. Převážně uhlíkaté skelety původních vysokomolekulárních uhlovodíků a jejich kyslíkatých derivátů, které připomínají často vzhledově beztvary uhlík až koks nebo grafit. Z plyných zplodin převládá CH_4 , dále vzniká H_2 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. radiační 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 období, aby se mohly výrazně projevit účinky radiační metamorfózy. Radiolytickou destrukci, vedoucí ke vzniku metanu a vodíku, lze obecně schematicky vyjádřit:



Experimentálně byl modelový průběh reakce (1) ověřen radiačními 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:

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

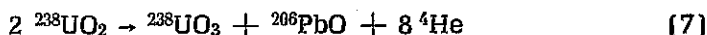
Objem metanu N na 100 kg příslušného uranového antraxolitu bude: $N = 0,2 \cdot 8,9 \cdot 10^{-10} \cdot 78 \cdot 1,7 \cdot 10^{11} \approx 2,4 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 (= 2,4 \text{ m}^3)$.

Účinky radiogenního kyslíku

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

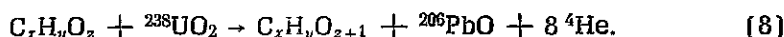
Jde o radiogenní kyslík, který se uvolňuje v důsledku rozrušení vazeb

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

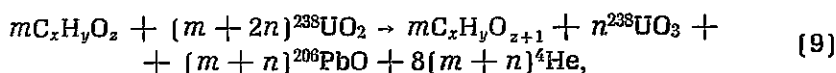


(obdobně pro ^{235}U), byla prokázána i jeho vazba na organickou antraxolitovou hmotu za vzniku kyslíkatých derivátů (aldehydické a ketonické skupiny apod.). Ve srovnání s radiolytickou destrukcí je oxidační účinek radiogenního kyslíku podstatně menší a prakticky nevýznamný; z hornického hlediska je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

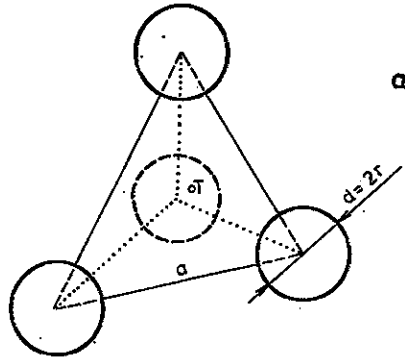
Modelová schémata a příslušné matematické odvození sledovaných vztahů byla již zčásti publikována v práci autora a jeho spolupracovníků (Dubanský et al. 1987). Je žádoucí zčásti je uvést znovu, aby bylo možno vysvětlit obecné zákonitosti radiační metamorfózy i autorem zavedené změny v koncepci při výpočtu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

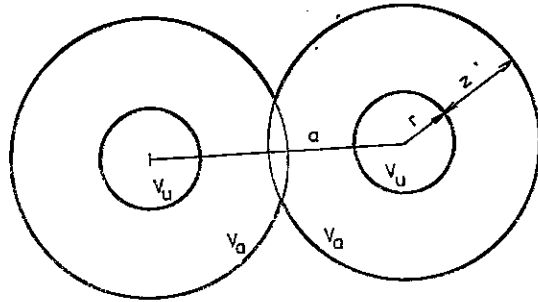
1. v zónách intenzivní destrukce (destrukce v zónách, hodnota D_z),
2. v celé organické hmotě (radonová destrukce, hodnota D_{Rn}).

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, $0 \leq \xi \leq 1$,

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

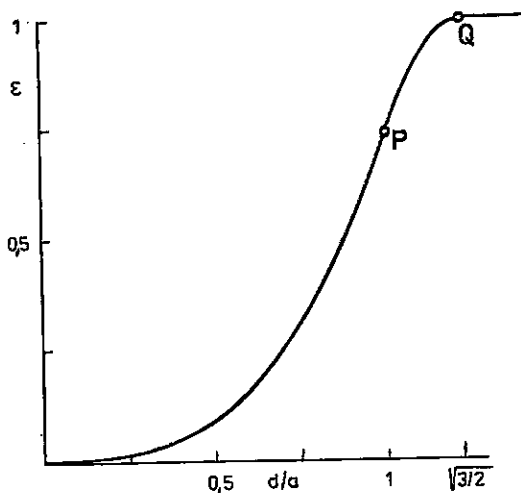
b) částice se protínají, ale nevyplňují celý prostor, $1 \leq \xi \leq \sqrt{3/2}$,

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

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 mikroanalyzátorem 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 , 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 přepočet 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.

Použité 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 Unicam 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 dostatečná. 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 izlučení. — Medgiz. Lenin-grad.
- Bolt, R. - Carroll, J. (1963): Radiation effects on organic materials. — Academic Press. New York.
- Brodin, B. et al. (1980): Paragenesis kofinita i 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. Karlovy. 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.

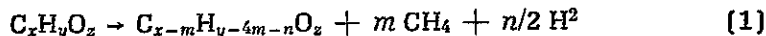
If we confront the oxidation effects of radiogenic oxygen on anthraxolite substance with the material yield of the radiation-chemical reactions, then the radiolysis dominates. The quantitative effects of oxidation are — if compared with the effects of destruction — negligible as a rule.

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 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

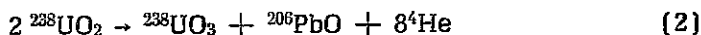
The origin of methane and hydrogen can be generally schematically expressed:



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

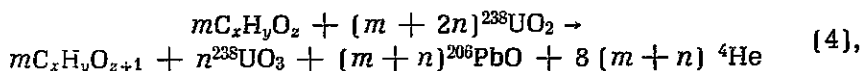


(similarly for ^{235}U) also its bond with the organic anthraxolite substance at the origin of oxygenic derivatives (aldehydic and ketonic groups, etc.). Compared with the radiolytic destruction, the oxidation effect of radiogenic oxygen is substantially lesser and practically insignificant; from the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

Schematically, the oxidation of anthraxolite can be expressed:

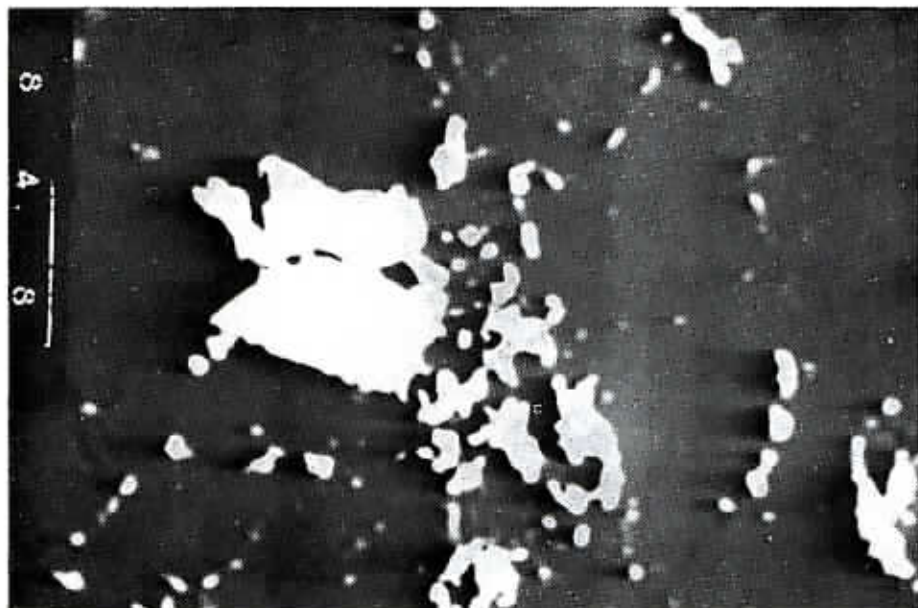


If it is desirable to express relations (2) and (3) together, then

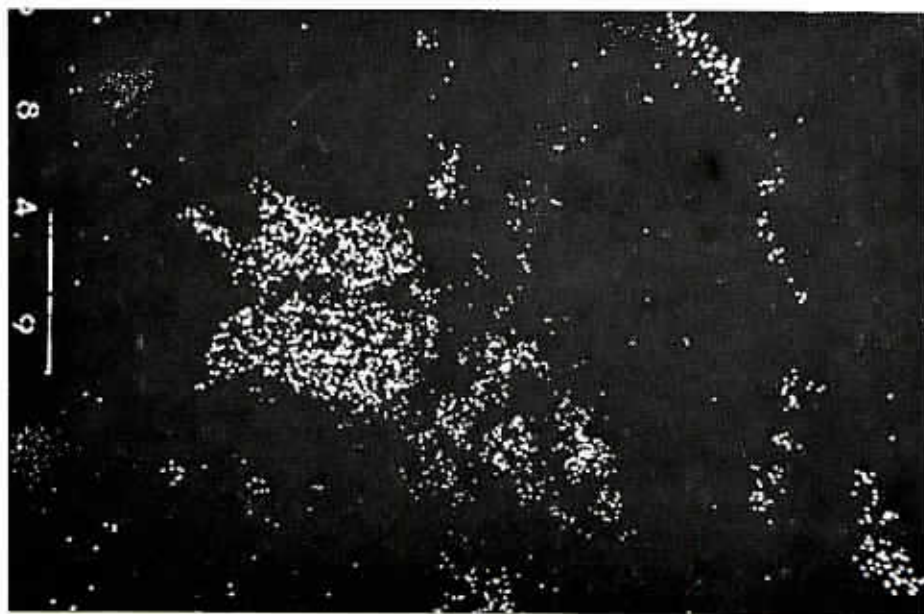


where probably $0.01 < m/n < 1$. A more precise quantitative differentiation could not be experimentally verified so far.

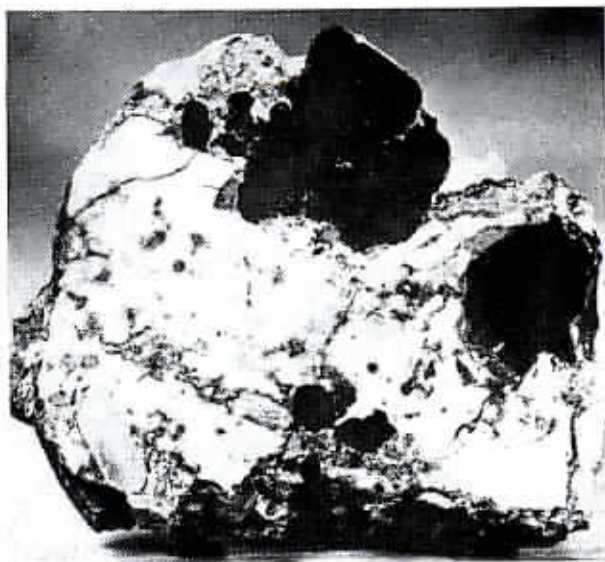
To make it possible to theoretically derive the mathematic relationships for the intensity of radiolytic destruction (D_s) at the conditions of the structure of uranium anthraxolite, it was necessary to accomplish certain simplifications, which led to a mathematic-physical model. The model can generally 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 UMa, stejný záběr jako na snímku 1, zvětšeno 500 \times
Foto A. Dubanský

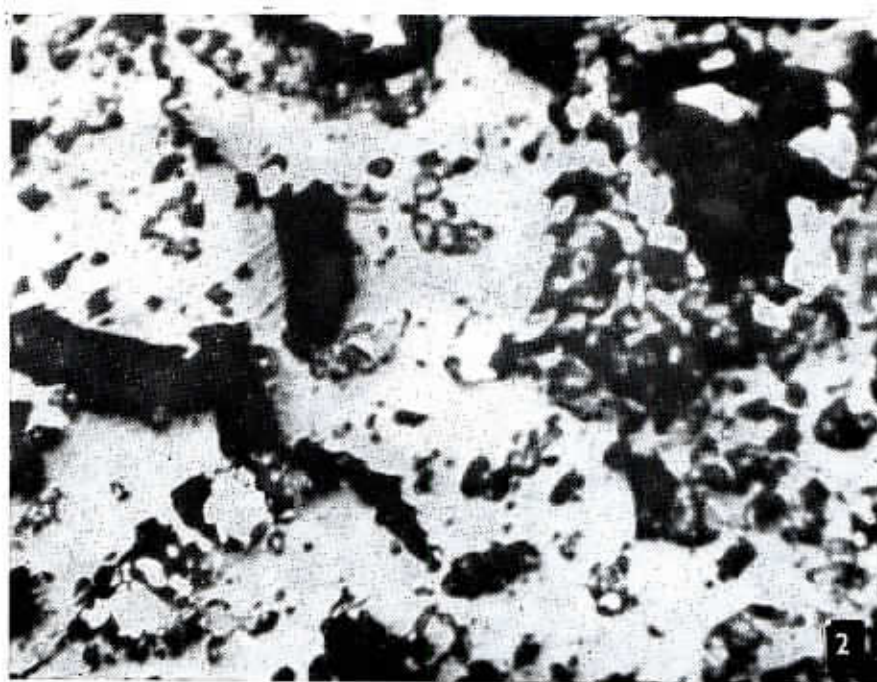


1. Ukázka uraninitové žilné výplně s antraxolitem; mírně zmenšeno Foto S. Prokeš

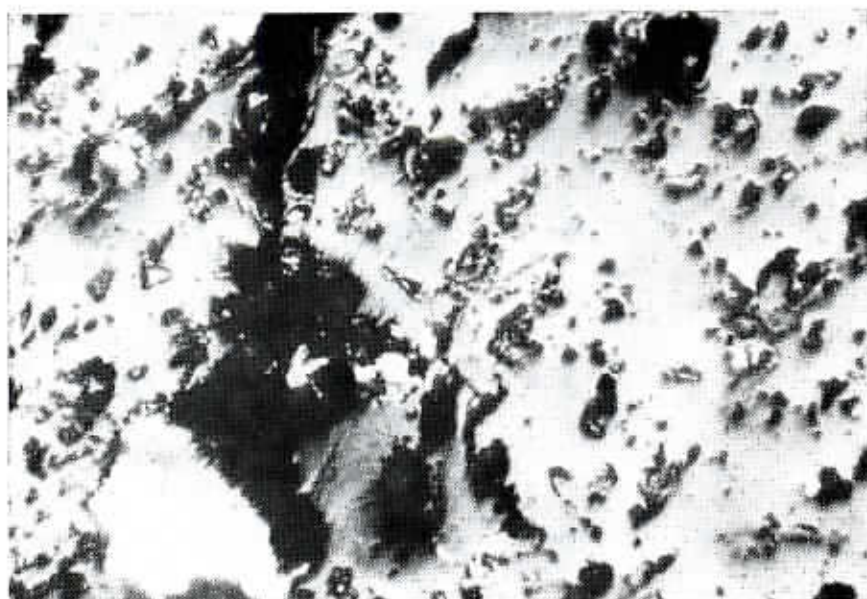


2. Izolovaná zrna kapéukového antraxolitu; zvětšeno asi 1,8×

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 caustobolite 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 v , 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. Приштрам 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

1. Section 10 of the Act shall apply to the said company as if it were a company registered in England.

1. Section 10 of the Act shall apply to the said company as if it were a company registered in England.

Section 10 of the Act shall apply to the said company as if it were a company registered in England.

Section 10 of the Act shall apply to the said company as if it were a company registered in England. The provisions of the Act shall apply to the said company as if it were a company registered in England.

Sbor. geol. věd	Technologie, geochemie, 24	Str. 69—102	15 obr.	— tab.	16 pří.	Praha 1989 ISSN 7036-5300
--------------------	-------------------------------	----------------	------------	-----------	------------	------------------------------

Stanovení malých množství plynů a těkavých komponent kaustobiolitů v geochemii a hornictví

Determination of small quantities of gases and volatile components of caustobioliths in geochemistry and mining

Alois Dubanský¹

Předloženo 6. února 1987

*Caustobioliths
Gas chromatography
Geochemistry
Mining*

Dubanský, A. (1989): Stanovení malých množství plynů a těkavých komponent kaustobiolitů v geochemii a hornictví. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 24, 69—102. Praha.

V ý t a h: V článku jsou popsány vyvinuté laboratorní metody a příslušná přístrojová technika pro stanovení malých množství plynů a těkavých pyrolýzních produktů kaustobiolitů, izolovaných z minerálů a hornin. Původní konstrukce pyrolyzérů, měřicích systémů, nápusných a přečerpávacích zařízení pro plyny jsou určeny pro laboratorní analytické účely. Kombinací volumetrického stanovení a plynově chromatografických rozborů byly vyvinuty postupy vhodné pro stanovení množství a složení plyných směsí v geochemii, hornictví, geochronologii a v dalších oborech. Práce je doplněna fotografiemi aparatur a matematickým zhodnocením objemového stanovení plynů z hlediska citlivosti a přesnosti metody.

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

Speciální zařízení pro plynově chromatografické stanovení těkavých organických komponent a dalších plynů

Bylo vyvinuto několik zařízení pro stanovení plynů a těkavých organických látek v minerálech a horninách pyrolýzní plynovou chromatografií. Autor se zaměřil hlavně na konstrukce pyrolýzních systémů, vhodných k určení stopových obsahů bitumenů v granitoidech, silicitických horninách a dalších silikátových materiálech. Pracovní postupy a při-

slušná přístrojová technika byly patentovány doma i v zahraničí (Dubanský, 1964a, 1966b, 1967a, 1967b, 1969, 1972, 1973, 1976, 1980, 1982a,b, 1984, Dubanský - Brůha, 1984, Dubanský - Gottstein, 1966a,b, Dubanský - Hodek, 1965a,b, Dubanský - Zamarský, 1985).

Předkládaná práce uvádí přehled nově vyvinutých metod, ověřených dlouholetou praxí. Autor rozděluje metody a laboratorní zařízení do dvou skupin:

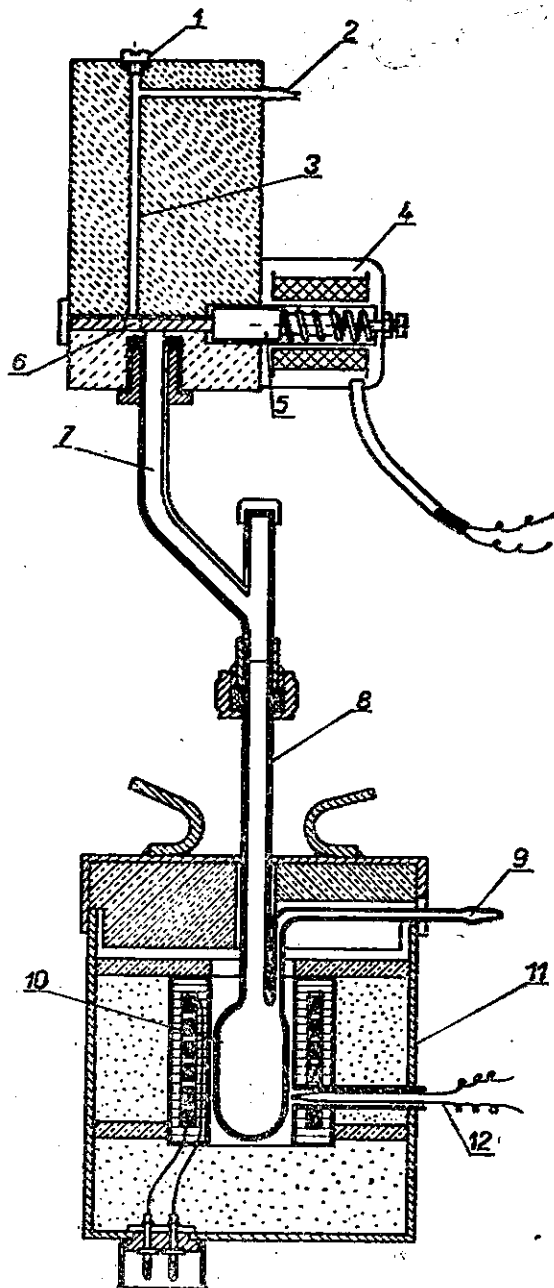
1. stanovení minoritních až ultrastopových obsahů kaustobiolitů,
2. analýza materiálů, kde kaustobiolity tvoří jednu z hlavních složek (např. uhlí) nebo svým obsahem převyšují alespoň desetiny procent.

1. Stanovení minoritních až ultrastopových množství kaustobiolitů

Množství detekovaných produktů pyrolýzy kaustobiolitů — převážně uhlovodíků a jejich kyslíkatých, sirných, dusíkatých, případně halogenových derivátů — ovlivňuje konstrukci pyrolyzérů. I vysoká účinnost plynově chromatografických detektorů často nestačí, je-li třeba pro geochemické účely určit koncentrace organických látek běžnou technikou užívanou v technologii paliv a v organické chemii. Jestliže konstrukce pyrolyzérů v analytické chemii počítají s navážkami v miligramech a gramech, pak pro stanovení stopových reliktních paleobiosféry v horninách se pro jedno stanovení vyžadují vzorky o hmotnosti desítek gramů. Zvýšením hmotnosti navážky se zvýší i množství detekovaných látek.

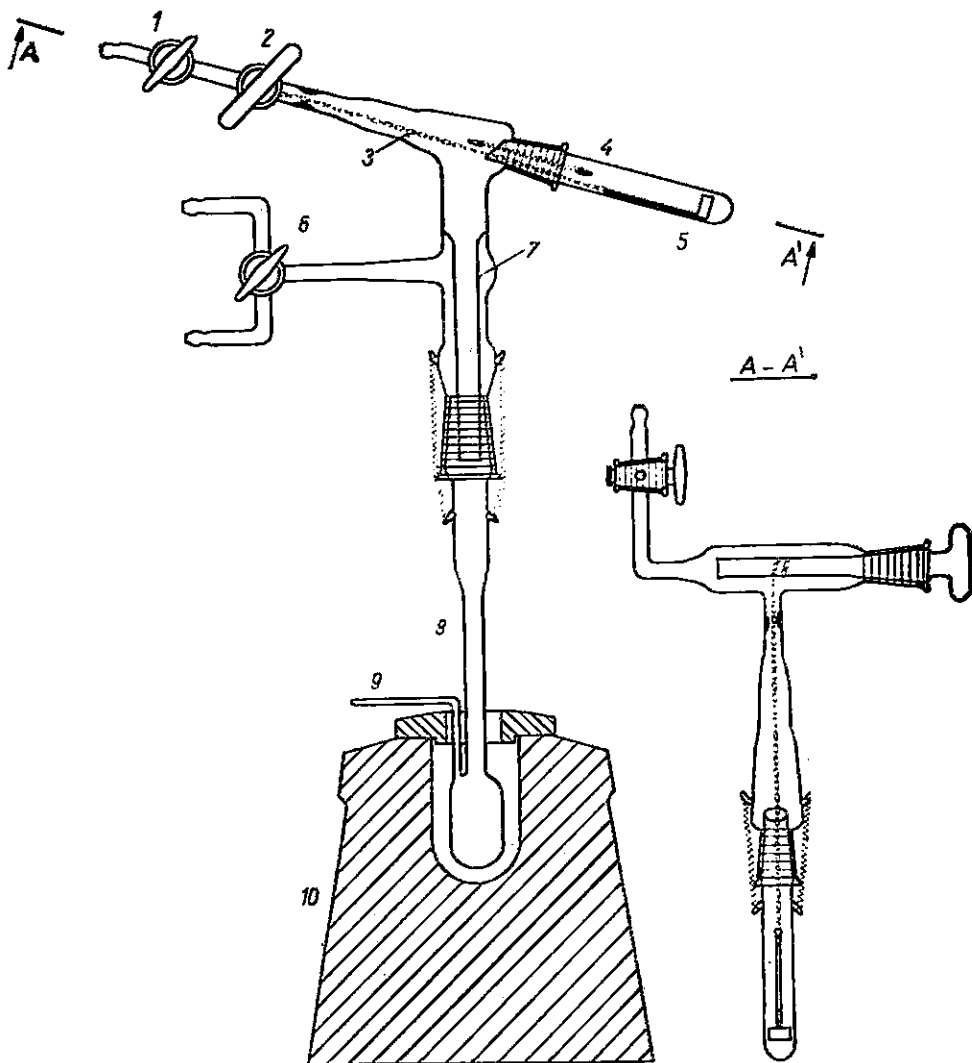
Při posuzování geneze granitoidních hornin, kde je třeba např. dokázat magmatický, anatektický či jiný původ, setkáváme se s případy stanovení obsahů bituminózních látek v koncentracích 10^{-4} až 10^{-7} % i méně. Stanovení ultrastopových organických látek je významné i v dalších oborech, které se zabývají základními otázkami vzniku života, např. biokosmologie. Plynová chromatografie patří, vedle hmotnostní a infračervené spektrometrie, mezi nejcitlivější metody, jakých je možno použít při stanovení organických látek v meteoritech (např. obsahy různých mastných kyselin, uhlovodíků hlavně aromatických, porfirinů aj. v koncentracích až 10^{-8} nebo 10^{-9} %).

Dále popisovaný postup nachází také uplatnění v úpravnictví a dalších průmyslových oborech; např. při sledování průběhu flotace je možno stanovit i velmi malá množství sorbovaných (použitých) reagensů (pěniče, sběrače, depresory apod.) na minerálních zrnech. Také pro stopové obsahy nečistot v hutních materiálech, sklech, grafitu apod. jsou



1. Schéma pyrolyzéro komorového typu s cínovou lázní a automatickým podavačem
- 1 — uzávěr kanálku zásobníku, 2 — trubice pro vstup nosného plynu, 3 — zásobník (kanálek) pro Sn-kelímky se vzorkem, 4 — elektromagnetický podavač (připojuje se k časovému spínači), 5 — cívka podavače, 6 — táhlo podavače, 7 — kanálek (spojovací koleno), 8 — přívodní trubice pyrolyzéro (hotoví se z křemenného skla), 9 — kapilární odvodní trubice pro nosný plyn s plynými pyrolyzními produkty, 10 — komora pyrolyzéro s cínovou lázní, 11 — elektrická odporová píčka, 12 — termočlánek

vhodná dále uváděná pyrolyzní zařízení. Jsou jednoduchá, finančně nenáročná a jejich obsluha nevyžaduje vysokou odbornost. Pyrolyzéro pracují běžně s navážkami 2 až 30 g, výjimečně do 70 g i více. Volba



2. Schéma pyrolyzáru komorového typu s cínovou lázní a jednoduchým zvedáčem kelímků

1 — kohout pro evakuaci, 2 — včetně s hmatníkem pro posuv řetízku nosiče kelímku se vzorkem, 3 — řetízek nosiče, 4 — nádobka se zábrusem pro vkládání vzorku, 5 — nosič kelímku se vzorkem, 6 — trojcestný kohout pro přívod nosného plynu (nebo ovzdušnění aparatury), 7 — vodící trubice pro průchod padajícího kelímku se vzorkem, 8 — přívodní trubice (z křemenného skla) s komorou pyrolyzáru pro cínovou lázeň, 9 — odvodní trubice pro nosný plyn s plynými pyrolyzními produkty, 10 — elektrická odporová píčka, A—A' — řez horní částí pyrolyzáru

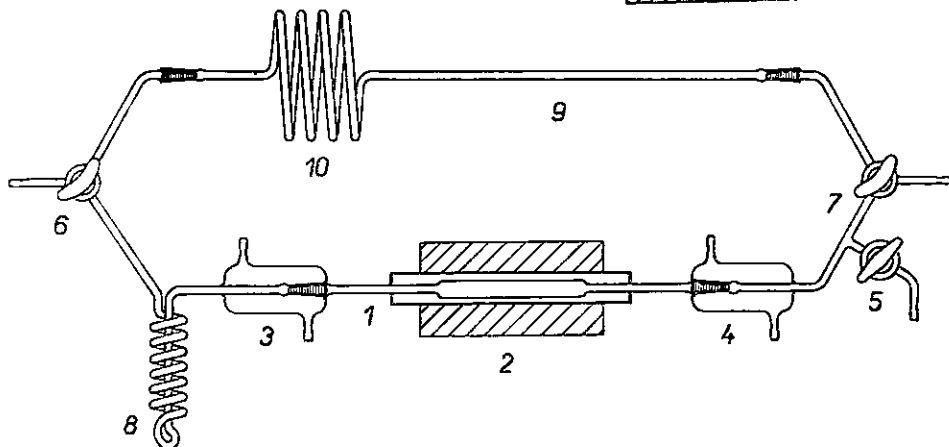
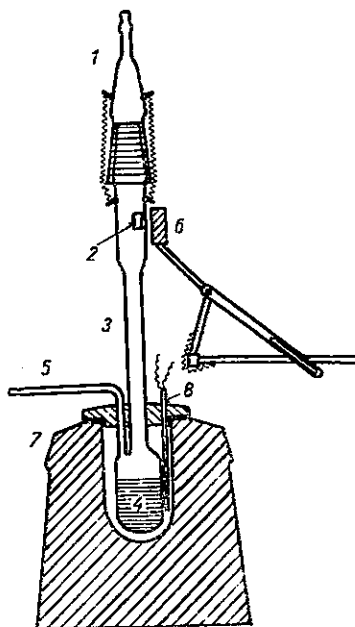
množství analyzovaného vzorku nad 150 g pro jedno stanovení se považuje za experimentálně nevhodnou i při zvláštní úpravě nádobky (obr. 1—8).

Pyrolyzátor pro uvolnění stopových množství organických látek z hornin

Na obrázku 6 je schéma aparatury spolu s plynovým chromatografem (varianta vyvinutá autorem a spolupracovníky v ÚGG ČSAV, Praha). Zařízení sestává ze dvou hlavních částí: a) pyrolyzátoru komorového typu s příslušenstvím, b) plynového chromatografu a pomocných součástí.

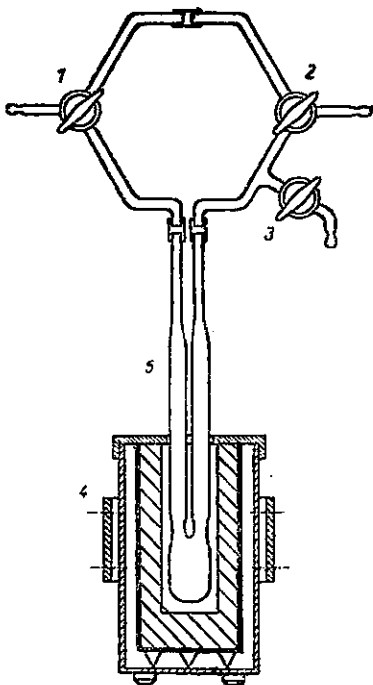
3. Schéma pyrolyzátoru komorového typu s cínovou lázní pro Fe-keřímky s magnetickým ovládacím zařízením

1 — přívod nosného plynu (může sloužit i pro evakuaci), 2 — Fe-keřímek se vzorkem, 3 — přívodní trubice pyrolyzátoru, 4 — komora pyrolyzátoru s cínovou lázní, 5 — odvodní trubice pro nosný plyn s plynnými produkty pyrolýzy, 6 — stabilní magnet s ovládacím zařízením, 7 — elektrická odporová pívka, 8 — termočlánek



4. Schéma pyrolyzátoru s plynově chromatografickou pipetou

1 — trubice z křemenného skla pro navážku vzorku, 2 — násuvná elektrická odporová pívka, 3, 4 — vakuové zábrusy s vodním chladicím pláštěm, 5 — vakuový kohout s přípojem k evakuaci, 6, 7 — trojcestné kohouty, 8 — spirálový chladič pro vymrazení vodních par, 9 — spojovací trubice, 10 — dilatační spirála



5. Schéma pyrolýzérů s plynově chromatografickou pipetou a pyrolýzní nádobkou
 1, 2 — trojcestné kohouty, 3 — vakuový kohout pro evakuaci, 4 — elektrická odporová píčka (typ na příl. 1/2, dovolující její ruční snímání i během pyrolýzy z nádobky se vzorkem), 5 — pyrolýzní nádobka (z křemenného skla)

Pyrolýzér komorového typu sestává z pyrolýzní nádobky z křemenného skla a z šesticestného ventilu z nerez oceli. K vývodům jednotlivých ventilů jsou připojeny kovové kapilární trubice; čtyři z nich jsou určeny pro nosný plyn, další cesta slouží k evakuaci celého zařízení před pyrolýzou (je opatřena vakuovým kohoutem), šestý vývod je zaslepen. Jako šesticestného ventilu je možno použít výrobků n. p. Chemoprojekt (Satalice) nebo Vývojové dílny ČSAV (Praha), ze zahraničních např. fy Carlo Erba.

Pyrolýzní nádobku (příl. XII/4) tvoří baňka se dvěma trubicemi. Do první o vnitřním průměru ca 3—5 mm se sype navážený vzorek a také slouží k přívodu nosného plynu. Ze druhé, kapilární trubice (o vnitřním průměru 1—2 mm) se odvádějí pyrolýzní (plynné) produkty. Jednou z výhod přístroje je možnost měnit velikost pyrolýzních nádobek od desetin cm^3 až asi do 40 cm^3 , výjimečně i 100 cm^3 (pokud to dovolí konstrukce píčky), podle navážky vzorku. Pro vyšší teploty se hotoví pyrolýzní nádobka z křemenného skla nebo ze slinutého korundu, pro nižší teploty je postačující sklo Sial, Simax apod.

Pracovní postup: Analyzovaný vzorek se naváží do pyrolýzní nádobky, která se připojí silikonovými hadičkami ke kapilárním kovovým trubicím (vývodům) šesticestného ventilu (obr. 6). Dalšími dvěma cestami

zatím prochází nosný plyn (např. argon nebo dusík apod.) do kolony plynového chromatografu. Nádobka pyrolyzátoru se vzorkem je evakuována, pak propláchnuta (krátkodobým přestavením šesticestného ventilu) a opět evakuována. Po pyrolyze nebo již během jejího průběhu (podle zvolených podmínek analytického postupu) se přestaví cesty ventilu tak, aby uvolněné plyny a páry ze vzorku byly nosným plynem dopraveny do kolony plynového chromatografu.

Ohřev pyrolyzní nádobky zajišťuje elektrická odporová píčka, která může být opatřena teplotní programací. Vedle izotermního ohřevu se užívá i různých programů dovolujících postupně uvolňovat pyrolyzní produkty (např. bitumenů) z minerálů a hornin. Touto cestou lze např. odlišit některé organické látky recentně sorbované v hornině od bitumenů obsažených v inkluzích nebo tvořících heterogenní příměs v krystalech horninotvorných (alumosilikátových) minerálů.

Pro regulaci teploty píčky pyrolyzátoru (a ovšem i dalších zařízení obdobného typu) lze použít např. výrobku Vývojových dílen ČSAV (příl. XI/1). Grafický programátor slouží k řízení průběhu změn veličin nebo stavů prostřednictvím jejich regulačních a ovládacích zařízení. Přístroj má buď ruční ovládání, nebo pracuje podle programu. Je vhodný zejména pro časově programovatelnou regulaci teploty. Programový válec, na který se upevňuje graf se zakresleným programem (v našem případě časových změn teploty během analýzy), má pohon pomocí synchronního elektromotoru s osmistupňovou převodovkou. Lze nastavit osm rychlostí otáčení programového válce a měnit tak v širokém rozsahu časový průběh pyrolyzy nebo jiných analytických operací.

Dalším výrobkem (dosud jako funkční vzor) Vývojových dílen ČSAV ve spolupráci s Ústavem geologie a geotechniky ČSAV je popsán pyrolyzátor v komerční úpravě. Jednotlivé analytické operace jsou zmechanizovány a obsluha přístroje zjednodušena.

Místo pyrolyzátoru s šesticestným ventilem lze použít finančně méně náročné aparatury, kterou je možno vyrobit běžně v chemické laboratoři (obr. 4, 5). Šesticestný ventil se nahradí dvojicí trojcestných kohoutů (ze skla např. Sial nebo Pyrex, Simax apod.). Přístroj pracuje v podstatě jako plynově chromatografická pipeta. Schéma je znázorněno na obr. 4. Pracovní postup je obdobný. Trubice 1 s naváženým vzorkem (opatřená násuvnou píčkou) se připojí k ostatním částem pipety a po propláchnutí nosným plynem a evakuaci se vzorek pyrolyzuje. Plyné produkty se nechají rozepnout do prostoru mezi kohouty 6 a 7. Během ohřevu vzorku proudí nosný plyn horní větví chromatografické pipety ze zásobníku (tlakové nádoby) do chromatografu k ustavení pracovních podmínek. Spirála 8 slouží k vymrazení (kondenzaci) vodních par a nahrazuje baničku s hydroskopickou látkou u pyrolyzní nádobky (příl. XIII/1). Po

skončení pyrolýzy se současně přestaví oba trojcestné kohouty a nosný plyn dopraví pyrolýzní produkty (určené k analýze) do kolony plynového chromatografu.

Plynově chromatografická analýza

K chromatografickému dělení je popsána celá řada různých sorbentů i zakotvených fází pro náplně dělicích kolon. V pyrolýzní plynové chromatografii kaustobiolitů se totiž provádí dělení bohaté směsi pyrolýzních produktů, které v běžných plynově chromatografických analýzách není tak časté.

Obvykle se používá chromatografie s programovanou teplotou. Začátek analýzy probíhá při nižších teplotách, což umožní dokonalejší dělení složek s nižším bodem varu. Pro pyrolýzní produkty bitumenů (a ovšem i dalších organických látek) je vhodná plamenoionizační detekce (v duálovém uspořádání).

Popisované pyrolyzéry včetně další přístrojové techniky vyvinuté autorem byly instalovány na plynové chromatografy komerční výroby. Z přístrojů domácí výroby bylo nejčastěji využíváno výrobku Laboratorních přístrojů (Chrom 4), ze zahraničních pak Fractovap 2 400 V (s integrátozem Autolab — Systém 1 fy Spectra-physic, USA) a Phanchromatograph fy Pye Unicum Ltd., Cambridge.

Pro kalibraci byla kromě běžných zařízení konstruována také plynově chromatografická pipeta, vhodná pro dávkování standardů plynů. Pipetu lze vyrobit přisklením dvou vhodných trojcestných kapilárních kohoutů. Pro velmi malá množství plynů lze dávkovací objem v kapiláře mezi trojcestnými kohouty kalibrovat rtutí (příl. XIII/2).

2. Analýzy hornin s vyšším obsahem kaustobiolitů

Konstrukce pyrolyzérů

Pro pyrolýzu byla vyvinuta celá řada zařízení, z nichž některá se vyrábějí jako příslušenství k plynovým chromatografům. Přesahovalo by rámec práce uvést přehled používaných pyrolyzérů k rozborům uhlí, ozokeritů, asfaltů atd. V práci se uvádí jen jedna aparatura původní konstrukce vyvinutá pro tyto účely na katedře paliv VŠCHT v Praze a upravená pro geochemické účely autorem (Dubanský - Kašparová - Kubát, 1972, Dubanský, 1982a,b). Toto zařízení lze poměrně

snadno vyrobít s minimálními náklady a svou technickou úrovní se vyrovná komerčně vyráběným pyrolyzérům.

Úvodem několik slov o hlavních typech pyrolyzérů tohoto druhu. Z hlediska experimentální techniky se v praxi rozeznávají dva typy, lišící se principem rozkladu vzorků:

- a) pyrolýza na vlákne,
- b) pyrolýza v komorovém reaktoru.

Charakteristickým rysem pro všechna tato zařízení je velmi malá spotřeba analyzovaného vzorku (obvykle miligramy). Vysoká citlivost detekční techniky plynové chromatografie dovoluje stanovit i ultrastopová množství plynů a par v proudu nosného plynu.

Pyrolýza na vlákne

Vzorek se nanáší na vlákno — spirálu z odporového drátu (zpravidla z platiny, molybdenu nebo wolframu) —, které se zahřívá na teplotu pyrolýzy elektrickým proudem, odvětvovaným z transformátoru nebo reostatu. Na vlákno se nanáší vzorek rozpuštěný v lehce těkavém rozpouštědle, které se mírným ohřátím vlákna odpaří (aby rozpouštědlo nezkreslovalo pyrolýzu původního vzorku). Ohřátí vzorku není samozřejmě okamžité. Pohybuje se od setin sekundy až asi do 40 s. Získané pyrogramy nejsou tedy charakteristické pro jednu teplotu, ale pro určitý teplotní interval.

Místo vlákna se užívá i kapilárních trubic, lodiček apod. B. Groten (1964) použil křemennou kapiláru, umístěnou v zahřívací spirále. S. K. Yusuka (1967) volil křemennou nádobku s navinutou odporovou spirálou. Jiná konstrukční varianta používá kantalový odporový drát ve tvaru V s očkem. Do oček drátu se umísťuje vzorek v zrnech obvykle menších než 1 mm. Tyto pyrolýzní „komůrky“ bývají umístěny přímo v hlavě chromatografické kolony. Řada dalších konstrukcí nejrůznějších typů bývá přímo dodávána jako příslušenství k chromatografu.

Místo ohřevu odporovým drátem je možno volit ohřev ve vysokofrekvenčním poli. Vzorek se nanáší v tenké vrstvě na feromagnetický vodič, umístěný v induktoru. Teploty 200 až 1 000 °C lze dosáhnout během několika setin sekundy. Autor použil vysokofrekvenčního ohřevu pro tavení větších navážek alumosilikátových hornin (a jim z hlediska tavení obdobných materiálů, např. sklo, křemen aj.). Původní konstrukce pro uvolňování plynů a par ze silikátových materiálů pomocí vysokofrekvenčního ohřevu je popsána v závěru práce. Je vhodná zejména pro větší navážky vzorků (až do 30 g). Zařízení by mělo být spíše přiřazeno do první sku-

přiny pyrolyzérů; uvádí se však samostatně spolu s dalším reaktorem pro tavení vzorku ve vakuu.

Nebezpečím pyrolýzy na vlákně je možnost oddělení (odloupnutí) vzorku během ohřevu. Pyrolýza pak neproběhne kvantitativně a výsledky jsou nereprodukovatelné. Tomu se čelí např. umístěním spirály (vlákna) do vyhřívané komůrky, čímž se zmenší tepelný gradient mezi vrstvičkou vzorku a vláknem. Použití malé nádoby (např. lodičky) pro vzorek odstraňuje sice některé nedostatky, dochází však k jiným experimentálním chybám, zejména pokud jde o dosažení správné pyrolýzní teploty v lodičce.

Pyrolýza na vlákně má své uplatnění v geologických vědách všude tam, kde se analyzují vzorky bohaté na bitumenní látky, např. extrakty ozokeritů, ropy apod. Při analýzách pevných hornin a minerálů s nižšími obsahy stanovovaných látek (rozumí se zpravidla ne méně než několik setin procenta), kde by bylo pro extrakci potřeba velké množství materiálu, je výhodnější analyzovat přímo původní vzorek. K tomu se hodí pyrolyzéry komorového typu. Zařízení pro ultranízké obsahy bitumenních látek, tj. až 10^{-7} % (i méně), bylo již popsáno; pro koncentrace od desítek procent až do 10^{-1} %, případně i ještě o řád méně, se osvědčil komorový reaktor pracující s cínovou lázní. Jeho několik variant je dále popsáno.

Pyrolýza v komorovém reaktoru s cínovou lázní

Výhodou popisovaného zařízení je možnost rozkladu malých množství vzorku (zpravidla 5—50 mg, někdy i 100 mg a více) v pevném stavu, které se dají před analýzou přesně zvážit. Rozklad probíhá téměř okamžitě, při velmi přesně nastavitelné teplotě cínové lázně. Kelímky se zpravidla hotoví ze stejného kovu jako je lázeň (nejčastěji cín nebo cín + olovo v různých poměrech). Je možno použít i železných kelímků. Při manipulaci s kelímkou pomocí magnetu (obr. 3) je jejich použití nutné. Kelímky jsou válcového tvaru (vnější průměr 3 až 6 mm, výška kelímku může být asi jako jeho průměr, jindy se volí 1,5—2× vyšší). Uzávěr kelímku (také válcového tvaru) je buď ze stejného kovu jako lázeň, nebo může být nahrazen malým kouskem vaty z křemenného skla (neuzavírá kelímek dokonale).

Pyrolýzní zařízení (obr. 1) sestává z dávkovače a vlastního pyrolyzéra. Dávkovač je automatizován a pracuje na principu podavače. Dávkuje se přesunutím kelímku pomocí elektromagnetu. Časový programátor nastavený na krátkodobé (několikavteřinové) uvedení podavače do chodu, a to v intervalech např. 40 nebo 50 min apod. (tj. doba potřebná k provedení analýzy jednoho vzorku a přípravě chromatografu k dalšímu roz-

boru), umožní automatické dávkování celé série kelímků (se vzorky) ze zásobníku do lázně.

Dávkovač může být zhotoven z průhledné polyakrylátové pryskyřice (obr. 1, příl. II/1a,b) a je složen ze dvou oddělitelných bloků. V horním je vyvrtán kanálek 3, který slouží jako zásobník pro vzorky. Do spodní části zásobníku zasahuje táhlo podavače 6 s otvorem pro přesunutí kelímku. Zapnutím elektrického proudu do cívky 5 dojde k posunutí kelímku nad kanálek 7, kterým propadne kelímek do komory reaktoru 10 pyrolyzéro.

Pyrolyzující systém (reaktor) se hotoví z křemenného skla. Sestává z baničky 10 s cínovou lázní (komora reaktoru), z přívodní trubice 8 a z odvodní semikapilární trubice 9. Trubicí 9 se odvádí pyrolýzní produkty v proudu nosného plynu do plynového chromatografu. Nosný plyn se přivádí trubicí 2 a prochází pyrolýzním zařízením (ve směru šipky). Ohřev zajišťuje elektrická odporová píčka 11 s termočlánkem 12. Píčka může být skřínňového typu (příl. II/1a,b) nebo snímatelná (příl. I/1).

Pracovní postup vyplývá z popisu aparatury. Pro úplnost se uvádí jen stručný sled jednotlivých operací (obr. 1):

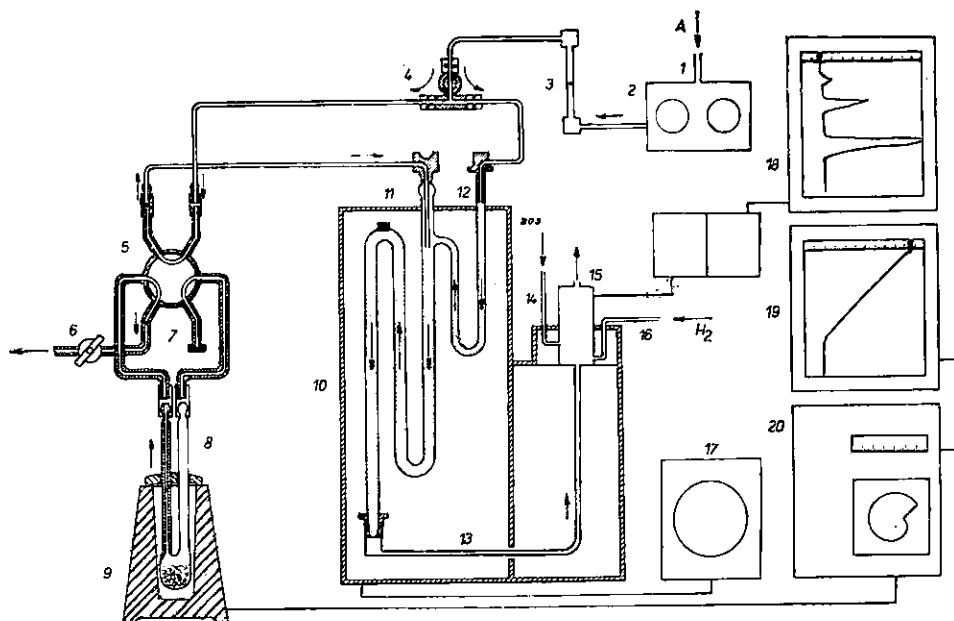
Kelímky s naváženým množstvím, v počtu asi deset (podle konstrukce dávkovače), se vloží do zásobníku 3. Nosný plyn se nechá procházet pyrolyzérem až do ustavení plynově chromatografické rovnováhy. Cínová lázeň se vyhřeje na teplotu pyrolýzy (obvykle 750 °C) a udržuje se konstantní po celou dobu analýz určité série vzorků.

Je-li přístroj připraven k analýze, uvede se do chodu automatika podavače a jednotlivé kelímky jsou s naváženými vzorky po určitých intervalech postupně vpouštěny do lázně. Je-li kelímek cínový, roztaví se velmi rychle. Železný kelímek se v cínové lázni potopí. V obou případech se ze vzorku rychle uvolní lehké těkavé produkty pyrolýzy a jsou strženy nosným plynem, který je transportuje do kolony plynového chromatografu. Je žádoucí, aby trubice mezi pyrolyzérem a kolonou byla co nejkratší, případně vyhřívaná. Je nutno zabránit kondenzaci některých pyrolýzních produktů během transportu. Je nutné, aby čistota cínu (a olova) byla odpovídající potřebným podmínkám pyrolýzy. Velmi důležitá je také „čistota“ analyzovaného materiálu. Jsou-li např. stanovovány fosilní kaustobiolity, je třeba dbát, aby nemohlo dojít ke kontaminaci pyrolýzních produktů recentními organickými látkami.

Konstrukčně jednodušší pyrolyzéry popisovaného typu jsou na obrázcích 2 a 3. Lze je vyrobit v laboratorní sklářské dílně poměrně snadno. Jejich funkce je patrna z příslušných schematických obrázků.

V prvním případě (obr. 2) je posuv kelímku pomocí vřetene 2 s hmatníkem, řetízku 3 a nosiče kelímku. Aparaturu lze evakuovat (k odstranění vzdušnin), např. přes kohout 1 se k jeho vývodu připojí vývěva. Nosný

plyn se zavádí do pyrolyzáru přes kohout 6. Trubicí 9 se odvádí pyrolýzní produkty v proudu nosného plynu plynového chromatografu. Přivodní trubice 8 spolu s komorou pyrolyzáru (v níž je cínová lázeň) se hotoví z křemenného skla, horní část aparatury (připojená vakuovým zábrusem) je z chemického skla (Sial, Simax apod.).



6. Schéma aparatury pro pyrolýzní plynovou chromatografii s pyrolyzérem pro velké navážky vzorku

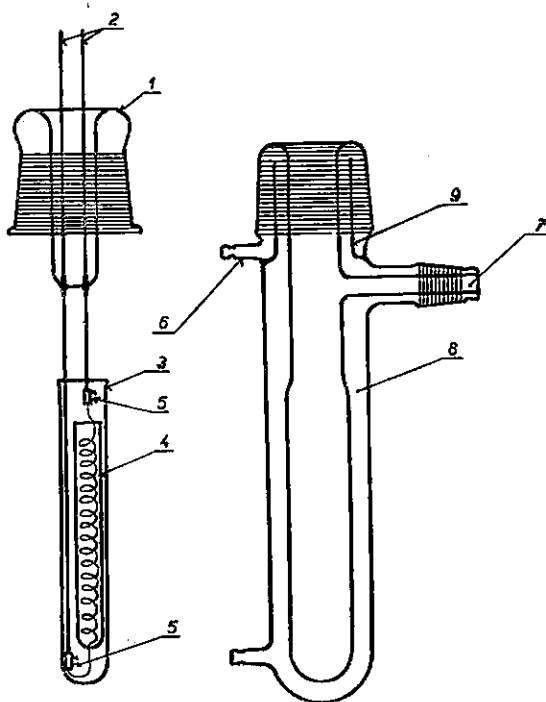
1 — přívod nosného plynu (A — argon), 2 — kontrolní systém tlaku a průtoku nosného plynu, 3 — rotametr, 4 — rozdělovací ventil, 5 — šesticečný ventil, 6 — vakuový ventil, 7 — záslepené rameno šesticečného ventilu, 8 — pyrolýzní nádobka se vzorkem, 9 — elektrická pírka, 10 — termostat kolony plynového chromatografu, 11 — chromatografická kolona, 12 — předehřivací větev chromatografické kolony, 13 — spojovací trubice, 14 — přívod vzduchu do detektoru, 15 — plamenionizační detektor, 16 — přívod vodíku do detektoru, 17 — programátor teploty termostatu kolony, 18 — liniový zapisovač detektoru, 19 — liniový zapisovač teploty ohřevu pícky, 20 — programátor teploty pícky; šípky vyznačují směr toku nosného plynu v první fázi analytického postupu, kdy se evakuuje nádobka se vzorkem

Ještě méně náročná je konstrukce na obrázku 3 určená pro železné kelímky. Kelímek 2 vysoustružený z železa vysoké čistoty je před analýzou přidržován magnetem 6. Po vyhřátí cínové lázně 4 se přivádí nosný plyn trubicí 1 a vyvádí se semikapilární trubicí 5 do kolony chromatografu až do ustavení potřebných experimentálních podmínek. Pak se odpojí magnet 6 od skleněného zásobníku a kelímek 2 se vpustí do cínové lázně 4. Zařízení je sice velmi jednoduché, ale před každým stanovením je nutno aparaturu dosti zdlouhavě připravovat k analýze.

Při použití plamenoionizačního detektoru slouží uvedené pyrolýzní systémy pro detekci prakticky všech látek s radikálem $-(CH_2)-R$, které přicházejí v úvahu. Na závadu není přítomnost malých množství karbonátů, sulfidů, polysulfidů, sulfátů atd. v analyzovaném vzorku.

7. Schéma reaktoru pro pyrolýzu vzorku s odporovou topnou spirálou (čs. patent č. 119 275)

1 — hlava reaktoru (sklo Mosial), 2 — přívodní Mo-dráty, 3 — ochranná nádobka s křemenného skla, 4 — nádobka s topnou spirálou pro vzorek, 5 — svorky pro připojení topné spirály, 6 — přívodní chladičí vody, 7 — trubice pro odvod plynů a par (pyrolýzních produktů) do další části aparatury k jejich stanovení, 8 — tělo reaktoru s vodním chladičím pláštěm, 9 — „přepadová“ trubice pro cirkulaci chladičí vody



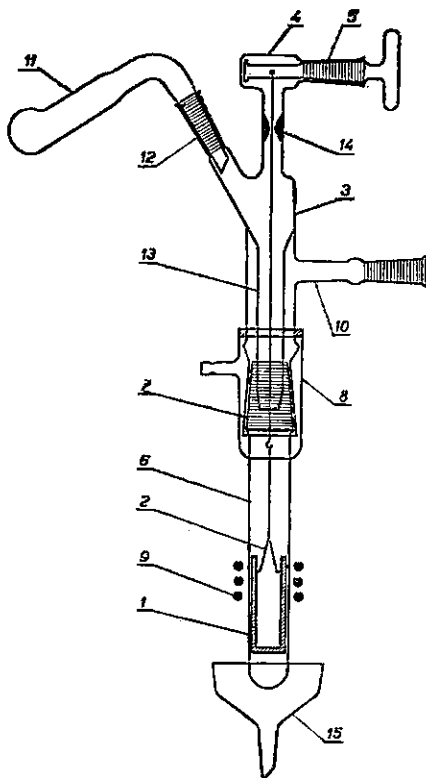
Touto cestou se dají úspěšně analyzovat pyrolýzní produkty různých typů uhlí, rašelin, ozokeritu, asfaltoidních látek, grafitu a nejruznějších hornin obsahujících větší podíly bitumenů. Nevadí ani přítomnost minerálů (v analyzované hornině), které obsahují vodu, uvolňující se termickou cestou.

Pro detekci pyrolýzních produktů je samozřejmě možné volit i jiné detektory. Jejich volba se řídí stanovovanými komponentami, které se pyrolýzně uvolňují ze vzorku. Diskuse by v tomto směru přesahovala rámec práce.

Vyhodnocování pyrolýzních chromatogramů

V praxi se chromatogramy vyhodnocují obvykle trojím způsobem:

1. kvalitativně,
2. kvantitativně,
3. vzájemným srovnáváním pyrolýzních chromatogramů.



8. Schéma reaktoru pro pyrolýzu vzorku s vysokofrekvenčním ohřevem (čs. patent č. 118 869)

1 — kelímek pro navážku vzorku (hotoví se z molybdenu nebo grafitu), 2 — upínací pružina [obvykle z wolframového drátu], 3 — hlavice reaktoru (hotoví se např. ze skla Simax), 4 — vřeteno (vyrobené úpravou jádra vakuového kohoutu 5) s Pt-řetíz-kem pro posun kelímku, 6 — tělo reaktoru z křemenného skla, 7 — vakuový zábrus, 8 — chladičí vodní plášť, z umělé hmoty, např. plexisklo (voda chladí zábrus 7 a tělo reaktoru 6, po kterém stéká během tavení vzorku do výlevky 15), 9 — závitky induktoru vysokofrekvenčního ohřevu, 10 — trubice s vakuovým zábrusem pro připojení k dalším částem aparatury a k odvodu plynů a par uvolněných ze vzorku pyrolytickou cestou, 11 — „fajfka“, tj. nádobka pro navážku analyzovaného vzorku, 12 — vakuový zábrus, 13 — násypka pro převedení vzorku z „fajfky“ 11 do kelímku 1, 14 — vodící skleněný prsteneček, usklený zesílením stěn trubice v hlavici reaktoru, 15 — výlevka pro odvod chladičí vody

1. Kvalitativně je zásadně možné vyhodnotit každou eluovanou vlnu chromatogramu, jsou-li dokonale známy všechny podmínky analytického postupu. Polohy jednotlivých píků se určí pomocí příslušných standardů; tato podmínka nemůže být však ve většině případů v plném rozsahu splněna. Značné množství látek, které se při pyrolýze může uvolnit, nelze obvykle pomocí standardů jedním detektorem identifikovat. Například látky s radikálem $-(CH_2)-R$, které se detekují plamenoionizačním detektorem při pyrolýze uhlí, lze jen z malé části určit. (Obdobně to platí i při kvantitativní detekci, viz dále.) Ale pro určení palivářských parametrů kaustobiolitů (hlavně uhlí) je postačující určit jen několik desítek složek pyrolýzních produktů, aby se daly klasifikovat některé vlastnosti analyzovaných materiálů. Také pro geochemické účely bývá obdobný způsob vyhodnocení chromatogramů dostatečný. Při detailnějších rozbořech se ovšem vyžaduje kvantitativní analýza.

2. Kvantitativní určení všech nebo alespoň většiny pyrolýzních produktů (těkavých složek) by bylo ideální jak pro účely technologické, tak i pro potřeby základního geochemického výzkumu. Bylo by tak možno pyrolýzní plynovou analýzou nahradit velmi mnoho pracných analyticky

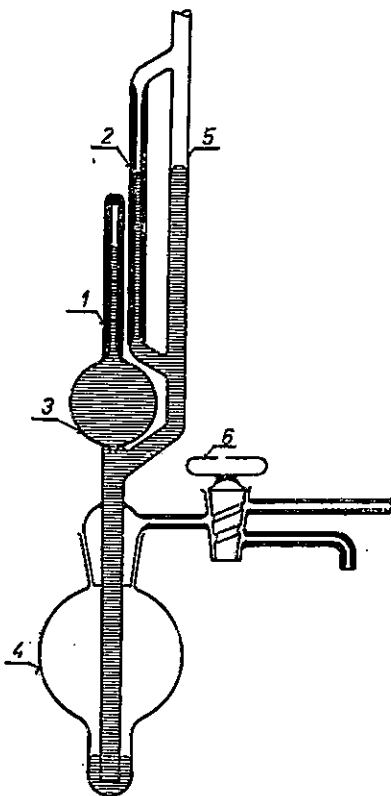
kých metodik z oblasti organické chemie. V geologických oborech by tak bylo možno určit faktory působící metamorfózu hornin, zejména sedimentárních (obsahujících reliktů paleobiosféry), vysvětlit různé sorpční jevy při vázání organických (recentních) látek na přírodní materiály, analyzovat i přímo reliktů biosféry v nejrůznějších materiálech při určení genetických podmínek apod. Analýzy tohoto typu jsou mnohem obtížnější a je třeba kombinovat různé metody plynové a kapalino-
vé chromatografie, hmotnostní a infračervené spektrometrie atd. Provéření výsledků pyrolýzní plynové chromatografie vyžaduje další metody organické analýzy. Při kvantitativním vyhodnocování chromatogramů je kalibrace pomocí standardů prakticky nejdůležitější.

3. Při srovnávání složení kaustobiolitů, posuzování jejich geneze a geochemických podmínek vzniku a vývoje je někdy postačující srovnání pyrolýzních chromatogramů (finger prints), aniž by se blíže identifikovaly jednotlivé pyrolýzní produkty. Stačí jen vzájemně sledovat změny v koncentracích některých složek, u kterých se ukázalo, že indukují sledované geochemické parametry. Vyhodnocování spočívá ve vizuálním porovnávání chromatogramů a jejich třídění podle velikosti, počtu, případně i tvaru vln (píků). Metoda vyžaduje dokonalé dodržení stejných analytických podmínek pracovního postupu. Pokud se volí metoda pyrolýzy s kelímky a cínovou lázní, ukázalo se žádoucí, aby rozdíly hmotnosti mezi jednotlivými analyzovanými vzorky nebyly větší než $\pm 5\%$ až $\pm 10\%$. Vzájemné porovnávání chromatogramů je optimální, provádí-li se série chromatografických analýz na téže přístroji, což platí pro konstrukci pyrolýzéry i chromatografu.

Autor prověřil tuto metodiku při řešení otázek geneze ozokeritů, uhlí, grafitů apod. (Dubanský - Kašparová - Kubát, 1972). Významně se tato metoda uplatnila při sledování radiační metamorfózy antraxolitů z uraninitových dobývek na Příbramsku (Dubanský, 1989). Podrobnější sdělení najde čtenář také v pracích Dubanského - Jahody - Habersbergerové (1987) a Dubanského (1980, 1989).

Volumetrické plynově chromatografické stanovení malých množství plynů

Jedním z dalších analytických zařízení vyvinutých pro stanovení malých množství plynů, zejména permanentních, je aparatura, která vedle plynového chromatografu pracuje s nápusným systémem speciálně upraveným pro dávkování a objemové měření plynů. Přístrojový komplex je vhodný hlavně pro případy, kdy analýza vyžaduje stanovit složení ma-



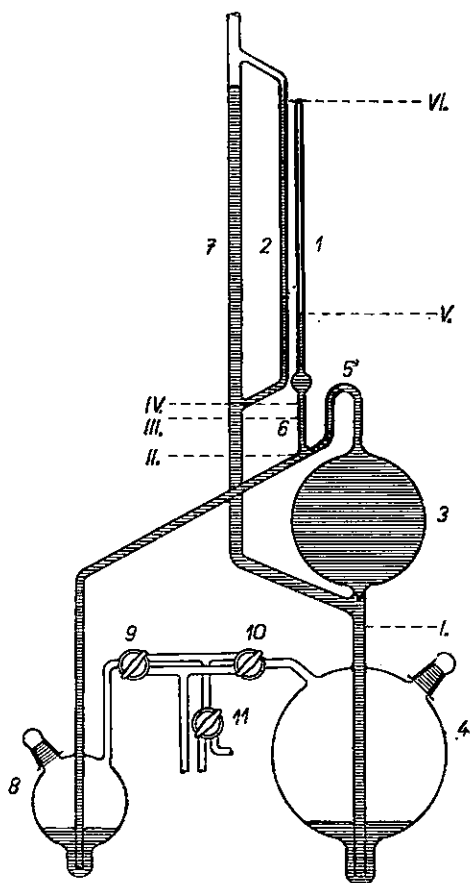
9. Schéma MacLeodova manometru běžného typu

1 — měřicí kapilára, 2 — srovnávací kapilára, 3 — nádobka pro přečerpávání plynů, 4 — zásobník rtuti, 5 — nosná trubice pro připojení k aparatuře, 6 — ovládací trojcestný kapilární kohout

lých množství plynů izolovaných z minerálů a hornin. Metodika nachází uplatnění nejen v geochemii a hornictví, ale i v dalších oborech, jako je geochronologie, biologie, hutnictví apod.

Například při stanovení desorbovaných plynů z uhlí může jít o analytickou operaci, kdy je třeba určit celkové množství těchto plynů a určit jejich složení. Jindy, při pyrolytickém uvolnění plynů ze silikátových hornin (např. granitoidy) jedná se o stanovení radiogenního argonu spolu s dalšími permanentními plyny uvolněnými z plyných inkluzí v krystalech minerálů. Jsou-li analyzované horniny např. anatekticky přeměněné pararuly, je žádoucí současně určit i metamorfované relikty paleobiosféry, které se dochovaly alespoň v ultrastopových množstvích (ppb) a dokumentují vznik a vývoj těchto formací. K tomu poslouží pyrolýzní plynová chromatografie.

V uvedených případech je nutno před vlastní plynově chromatografickou analýzou přečerpat pyrolýzně uvolněné plyny (ze vzorku horniny) do měřicí kapiláry k volumetrickému (v podstatě kontrolnímu, upřesňujícímu) měření. Analyzovaná plynná směs se před chromatografickým rozbořem zpravidla zbavuje vodních par.



10. Schéma MacLeodova manometru ve speciální úpravě
 1 — měřicí kapilára, 2 — srovnávací kapilára, 3 — nádobka pro přečerpávání, 4 — zásobník rtuti, 5 — spojovací koleno, 6 — U-uzávěr, 7 — nosná trubice pro připojení k aparatuře, 8 — pomocný zásobník rtuti, 9, 10, 11 — ovládací trojcestné kapilární kohouty (čs. patent č. 111 635)

Přístrojová technika pro přečerpávání a měření malých množství plynů

Pro přečerpávání malých množství plynů se stále ještě používá jedno z nejstarších zařízení založené na principu Töplerovy pumpy. Klasickým přístrojem pro měření objemu plynů je MacLeodův manometr (obr. 9). Zdokonalením tohoto přístroje, zejména pro měření malých množství plynů, je aparatura schematicky zobrazená na obrázku 10. Byla vyvinuta pro měření radiogenního argonu a dalších permanentních plynů, uvolňovaných tavením ze silikátových hornin. Je součástí měřicího systému přístroje argonometru, výrobku skláren Kavalier, n. p., Sázava nad Sázavou (příl. XV a XVI; Dubanský, 1963a,b, 1973, Dubanský - Brůha, 1984).

MacLeodův manometr ve speciální úpravě

Aparatura (obr. 10) umožňuje velmi přesná měření malých množství plynů a jejich přečerpávání do měřicí kapiláry (Dubanský - Gottstein, 1964). Zařízení je víceúčelové a dovoluje také objemové stanovení důlních plynů v hornictví.

Funkce této varianty MacLeodova manometru a Töplerovy pumpy je následující: Periodickým zvedáním hladiny rtuti (změnou tlaku v zásobníku rtuti pomocí dvojcestných kohoutů 10 a 11) za současného otevírání a zavírání rtuťového uzávěru (U-trubice 6) se po potřebném počtu zdvihů vede přečerpávaný plyn z prostoru aparatury (připojené k horní části trubice 7) do měřicí kapiláry 1. Počet zdvihů je dán poměrem objemu, který zaujímá přečerpávaný plyn (nádobka k tomu zvolená není na obrázku vyznačena), ku objemu nádobky 3. U-trubice 6 a koleno 5 nahrazují vakuotěsný kohout, kterým bývají opatřeny aparatury staršího typu (přil. XIV). Toto řešení odstraňuje obtíže způsobené znečištěním rtuti vakuovými tuky v kohoutech.

Přístroj pro kontinuální přečerpávání a měření malých množství plynů

Další zdokonalený systém (čs. patent č. 121 997, Dubanský - Hodek, 1965) umožňuje automatické a kontinuální přečerpávání plynů do měřicí kapiláry. Vlastní objemové měření plynů je stejné jako u MacLeodova manometru. Vedle již uvedených možností využití je přístroj vhodný např. k sledování sorpčních procesů v uhelné hmotě a v dalších porézních materiálech (keramika, stavební hmoty apod.) nebo k sledování biogenních pochodů, jako je např. uvolňování plynů z rostlin aj.

Schéma přístroje je patrné na obr. 12. Plyn určené k měření procházejí difúzním stupněm rtuťové parní vývěvy a jsou spolu s kondenzovanými parami rtuti strhovány a dále odčerpávány kapkovou rtuťovou vývěvou, ve které úkol pístů mají sloupce rtuti, postupující semikapilární trubicí 8. Plyn vystupuje kolenem 10 a hromadí se v měřicí kapiláře 16 o známém objemu. Rtuť se vrací trubicí 11 zpět do varné nádobky 6, která je součástí difúzní vývěvy. Rtuť se vypařuje teplem vnějšího elektrického topného tělesa 7. Předčasné kondenzaci par v poměrně dlouhé přívodní trubicí 5 brání topný plášť 4. Pohyb hladiny rtuti v přístroji se děje změnami tlaku ve rtuťovém zásobníku 14. Evakuace se provádí trubicí 15, ke které je připojena srovnávací kapilára 17. Vzhledem ke značnému tepelnému namáhání se přístroj zhotovuje ze skla Simax nebo z jiného materiálu, který odpovídá svými vlastnostmi požadovanému pracovnímu režimu.

Pracovní postup: Přístroj se dokonale evakuuje (kohout 19 je otevřen, kohout 1 uzavřen), přičemž hladina rtuti v přístroji je v poloze I. Pak se zvedne hladina rtuti do polohy II a rtuť v nádobce 6 se uvede do varu. Po otevření kohoutu 1 se měřený plyn přečerpává a hromadí se v měrné kapiláře 16. Asi po 30 minutách se vypne elektrický ohřev (topné těleso 7) a ponechá se vyrovnat teplota systému s okolím. Pak se zvedne hladina rtuti do polohy III a z rozdílu hladin ve srovnávací a měrné kapiláře se stanoví při známé teplotě množství měřeného plynu. Nejistí-li se rozdíl v měřeném množství přečerpávaného plynu při opakovaném měření, lze předpokládat, že plyn byl správně (kvantitativně) převeden do měrné kapiláry.

V porovnání s běžnými aparaturami, kde se přečerpávání provádí Töplerovou pumpou, pracuje popsaný přístroj podstatně dokonaleji. Výhodou je, že pracuje na principu nezávislé difúze plynu do rtuťových par, která umožňuje dosáhnout přečerpání až do vakua 10^{-4} Pa. Zařízení je možno prakticky použít pro všechna analytická stanovení malých množství plynů. Je samozřejmé, že lze měřit jen plyny, které za experimentálních podmínek nereagují se rtuť.

Aparatura pro volumetrická plynově chromatografická stanovení

Aby bylo možno popsaným způsobem změřenou plynou směs dále analyzovat pomocí plynové chromatografie, připojí se na horní část měřicí kapiláry 16 (obr. 12) kapilární přímý kohout 1 (obr. 15), který vyúsťuje do „lodičky“ 2, opatřené dvěma trojcestnými kohouty 3 a 4. Zařízení funguje jako chromatografická pipeta. Tvar lodičky je uzpůsoben tak, aby plyny objemově změřené v kapiláře 8 byly optimálně, tj. s minimálním rozmytím, vneseny nosným plynem do kolony plynového chromatografu. [Šipky u trojcestných kohoutů 3 a 4 ukazují možný směr vedení nosného plynu z tlakové nádoby do plynového chromatografu; šipka pod kohoutem 1 (obr. 15) ukazuje směr připojení (přisklení) „lodičky“ k měrné kapiláře 16 na obrázku 12.]

Pracovní postup: Po předchozí evakuaci a propláchnutí plynově chromatografické pipety (obr. 15) nosným plynem převede se objemově změřený plyn (plynná směs určená k analýze) do „lodičky“ — zvednutím hladiny rtuti až nad kohout 1. (Při uzavřeném kohoutu 1 lze přípravné operace pro plynově chromatografickou analýzu provádět bez ohledu na průběh pracovního postupu v přečerpávacím a měřicím zařízení.)

Podle množství analyzovaných plynů zvedne se hladina rtuti v lodičce tak, aby tlak v pipetě před otevřením trojcestných kohoutů 3 a 4 odpovídal podmínkám plynově chromatografické analýzy (nesmí převyšovat

tlak nosného plynu]. Po přípravě chromatografu k analýze přestaví se kohouty 3 a 4 tak, aby nosný plyn dopravil analyzovanou plynnou směs do kolony chromatografu.

Diskuse k přesnosti a citlivosti volumetrického měření plynů

Pro posouzení přesnosti a citlivosti popisované volumetrické metody se předpokládá, že analyzované plyny se chovají jako ideální. Měřicí prostor měrné kapiláry se uvažuje pro jednoduchost jako válcový. (Skutečné odchylky od konstantního průměru vnitřního pracovního prostoru měřicí kapiláry se dají velmi přesně stanovit kalibrací rtuť. U dobře vyrobené kapiláry s vnitřním průměrem 0,5—1 mm nekolísá odchylka více než 0,03 %. Tuto chybu lze vzhledem k ostatním nepřesnostem v řadě případů zanedbat.)

Pro stanovení množství plynu m v měrné kapiláře platí podle stavové rovnice plynů

$$m = \frac{M p v}{R T}, \quad (1)$$

kde m [kg] je hmotnost, M [kg.kmol⁻¹] kilomolová hmotnost, v [m³] objem, p [Pa] tlak, T [°K] Kelvinova teplota měřeného plynu, R univerzální plynová konstanta ($R = 8\,314$ J.kmol⁻¹.K⁻¹). Tlak p je dán rozdílem hladin rtuťi $h_2 - h_1$ a objem rozdílem hladin $h_3 - h_1$ (obr. 11)

$$p = \rho g (h_2 - h_1), \quad (2)$$

$$v = \frac{\pi d^2}{4} (h_3 - h_1), \quad (3)$$

kde ρ je hustota rtuťi ($\rho = 13\,551$ kg.m⁻³ při 18 °C), g [m.s⁻¹] gravitační zrychlení, d [m] průměr kapiláry. Podle vztahu (1) platí

$$m = \frac{C}{T} (h_2 - h_1) (h_3 - h_1). \quad (4)$$

Konstanta

$$C = \frac{M \pi d^2 \rho g}{4R} \quad (5)$$

zahrnuje všechny veličiny, které lze pokládat pro dané měření za konstanty nezátížené chybou. Konstantní je též výška h_2 , která je dána zataveným koncem kapiláry.

Pro relativní maximální chybu hmotnosti m platí podle lineárního zákona hromadění chyb

$$\mu_r(m) = \frac{\mu(m)}{m} = \frac{1}{m} \left[\left| \frac{\partial m}{\partial h_1} \right| \mu(h_1) + \left| \frac{\partial m}{\partial h_3} \right| \mu(h_3) + \left| \frac{\partial m}{\partial T} \right| \mu(T) \right], \quad (6)$$

kde $\mu(h_1)$, $\mu(h_3)$ a $\mu(T)$ jsou maximální chyby měřených výšek hladin h_1 , h_3 a teploty T . Odtud po dosazení ze vztahu (4), provedení derivací a dosazení $\mu(h_1) = \mu(h_3) = \mu(h)$ (předpokládá se, že chyba při měření výšky sloupce rtuti je v obou kapilárách stejná) se obdrží vztah

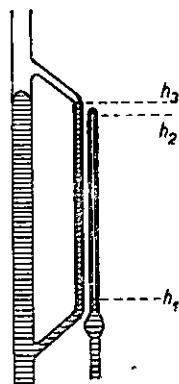
$$\mu_r(m) = 2 \left(\frac{1}{h_2 - h_1} + \frac{1}{h_3 - h_1} \right) \mu(h) + \frac{\mu(T)}{T} = \varphi + \psi. \quad (7)$$

Na celkové relativní chybě měřeného množství plynu se tedy podílí relativní chyba objemu a tlaku (člen φ) a relativní chyba teploty (člen ψ). Z prosté analýzy členu φ vyplývá, že jeho hodnota je pro dané množství minimální, když $h_2 = h_3$. (Měření lze v praxi uspořádat tak, že $h_2 \approx h_3$.) Potom

$$\varphi_{(h_2=h_3)} = 4 \frac{\mu(h)}{h_2 - h_1} \quad (8)$$

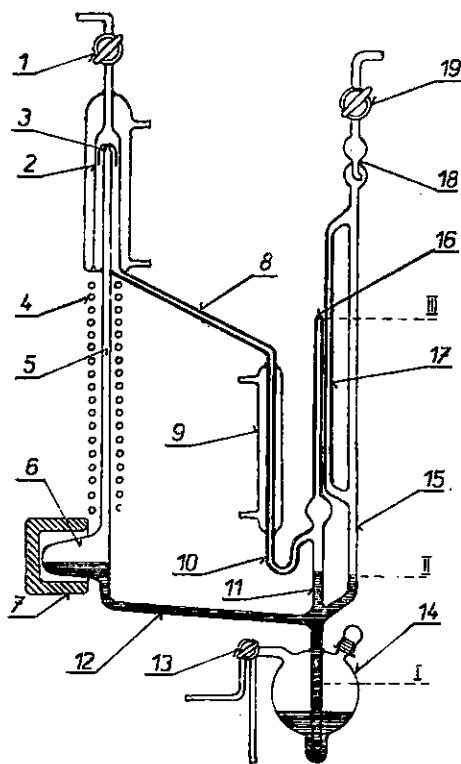
a celková relativní chyba

$$\mu_r(m) = 4 \frac{\mu(h)}{h_2 - h_1} + \mu_r(T). \quad (9)$$



11. Schéma měření MacLeodovým manometrem
 h_1 , h_2 , h_3 — úrovně hladin rtuti

Teplotu lze měřit v laboratorních podmínkách velmi přesně. Relativní chyba teploty při použití teploměru s desetinným dělením není větší než 0,05 % a vzhledem k ostatním chybám bývá zanedbatelná. Přesnost čtení výšky sloupce rtuti katetometrem je asi 0,1 mm. Například při průměru kapiláry $d = 0,5$ mm a rozdílu výšek $h_2 - h_1 = h_3 - h_1 = 10$ mm



12. Schéma přístroje pro kontinuální přečerpávání a měření malých množství plynů podle A. Dubanského a J. Hodka (čs. patent č. 116 240)

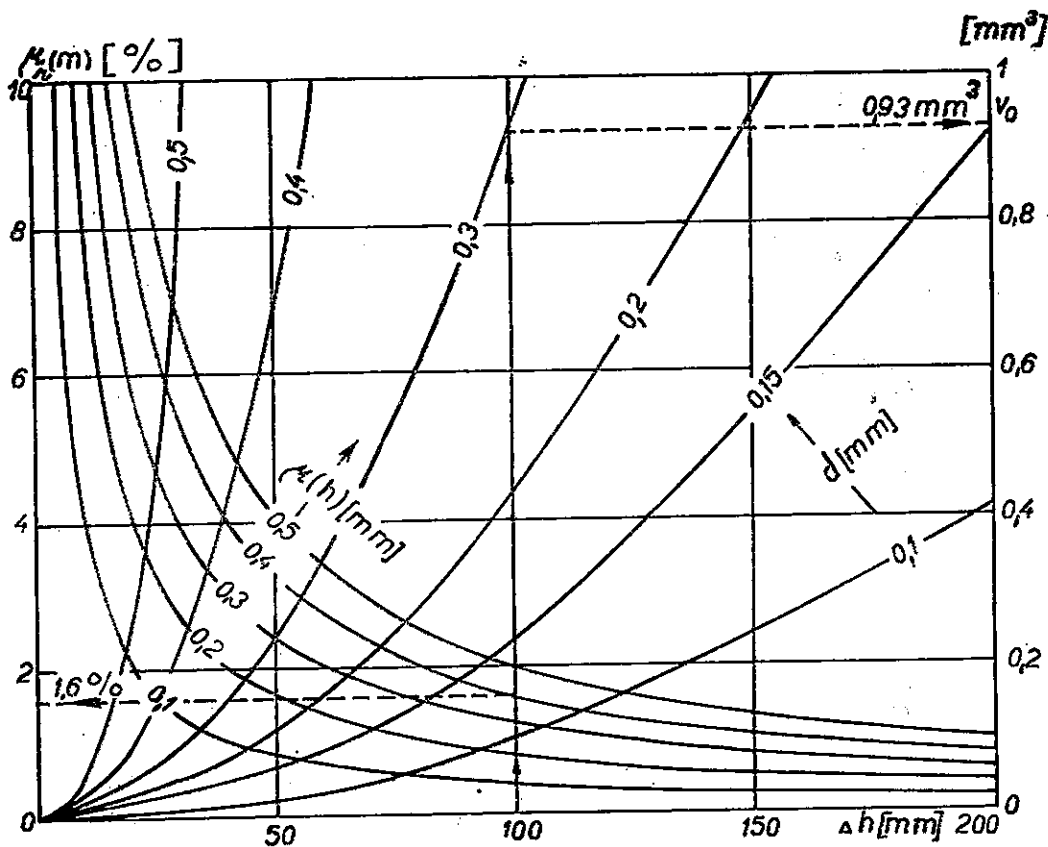
1 — vakuový kohout s trubicí pro připojení k aparatuře, 2 — difúzní stupeň rtuťové parní vývěvy s chladícím vodním pláštěm, 3 — tryska difúzní vývěvy, 4 — odporový drát topného pláště s azbestovou izolací, 5 — přívodní trubice pro rtuťové páry, 6 — varná nádobka na rtuť, 7 — elektrické topné těleso, 8 — semikapilární trubice kapkové rtuťové vývěvy, 9 — chladicí vodní plášť 10 — koleno semikapilární trubice, 11, 12 — spojovací trubice, 13 — ovládací trojcestný kapilární kohout, 14 — zásobník rtuti, 15 — trubice pro evakuaci, 16 — měřicí kapilára, 17 —

srovnávací kapilára, 18 — přestupník (pojistný lapač kapek rtuti), 19 — vakuový kohout s trubicí pro připojení k vývěvě (rotační a difúzní)

a za předpokladu, že $\mu(h) = 0,1$ mm, je podle vztahu (9) $\mu_r(m) = 4$ ‰. Měřené množství plynu má v tomto případě objem (při p_n a T_n) $v = 1,96 \cdot 10^{-9}$ m³ při tlaku odpovídajícím výšce rtuťového sloupce 10 mm. Tomu odpovídá za normálních podmínek objem $v_0 = 2,58 \cdot 10^{-11}$ m³. Jde-li např. o argon, je hmotnost měřeného množství $m = 4,54 \cdot 10^{-11}$ kg.

Uvedená chyba se týká systematické chyby celé metodiky a použité aparatury. Při měření se uplatňují samozřejmě i náhodné vlivy. Měření se proto podle možnosti několikrát opakuje (změní se tlak a znovu vrátí na původní hodnotu). Přesnost se ještě posuzuje z hlediska náhodné chyby, která se stanoví na základě statistického zpracování příslušného souboru naměřených dat.

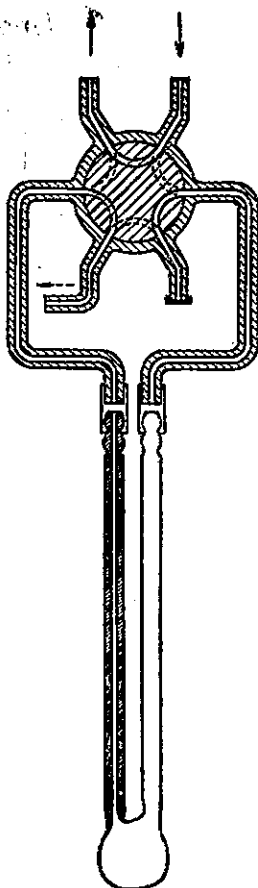
Při použití kapilár s malým průměrem (pod 0,5 mm) je třeba počítat s nepříznivým vlivem jevů známých z obecné problematiky měření kapilárních trubic (elektrostatický náboj, povrchové napětí, mikroskopické nečistoty apod.). Je proto vhodné povrch pracovního prostoru kapiláry upravit tak, aby vliv materiálu kapiláry na měření byl z hlediska zmíně-



13. Diagram pro posouzení přesnosti objemového stanovení plynů pomocí MacLeodova manometru a dalších zařízení obdobného typu
 $\mu_r(m)$ – maximální chyba hmotnosti měřeného plynu, $\mu_r(h)$ – maximální chyba v měření výšek h hladin rtuti, Δh – rozdíl hladin rtuti (diagram předpokládá $h_2 - h_1 = h_3 - h_1 = \Delta h$), d – průměr kapiláry

ných jevů co nejmenší. Byla popsána řada způsobů, z nichž lze doporučit naleptání skleněného povrchu zředěnou kyselinou fluorovodíkovou. Doporučuje se též užít rtuti vysoké čistoty (několikrát předestilované). Výroba všech popisovaných zařízení ze speciálních druhů skla (např. Simax, Sial, Pyrex atd.) je, vedle řady již uvedených metodických zdůvodnění, žádoucí také proto, aby bylo možno vizuálně sledovat jednotlivé analytické operace.

Pro orientační posouzení přesnosti měření za daných podmínek slouží diagram na obrázku 13 (Dubanský - Brůha, 1984). Vyjadřuje závislost relativní chyby hmotnosti a objemu měřeného plynu na Δh , na chybě $\mu(h)$ a na průměru kapiláry d . Vzhledem k tomu, že jde o orientační diagram, předpokládá se, že $h_2 - h_1 = h_3 - h_1 = \Delta h$. Čtení v diagramu je



14. Schéma připojení šesticestného ventilu k pyrolýzní nádobce

zřetelné z příkladu: pro $\Delta h = 100$ mm a průměr kapiláry (měřicí) $d = 0,3$ mm je normální měřený objem $v_0 = 0,93$ mm³; je-li chyba $\mu(h) = 0,4$ mm, je maximální chyba hmotnosti změřeného plynu $\mu_c(m) = 1,6$ %.

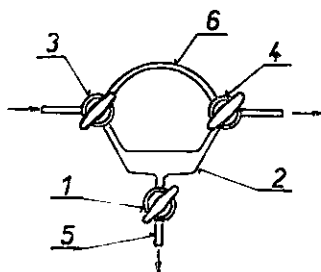
Reaktory pro tavení silikátových minerálů a hornin

Při stanovení plynů vázaných na silikátové horniny skla (přírodní i umělé) a další materiály, které se při ohřevu chovají obdobným způsobem z hlediska dále popisované metodiky, je třeba často užít tavení při vysokých teplotách (1 400 °C i více). Této experimentální techniky využívá více geochronologie než geochemie. Ze silikátových hornin je třeba kvantitativně izolovat např. při kalium-argonové metodě radiogenní

argon. Spolu s argonem se uvolňují i další plyny (např. přítomné v plyných inkluzích horninotvorných minerálů), jejichž stanovení je žádoucí při posuzování vzniku a vývoje geologických formací. Tato stanovení vyžadují izolaci tavicího prostoru od vzdušnin, a proto se aparatura před analýzou evakuuje. Dále jsou popsána dvě původní (autorem a spolupracovníky patentovaná) zařízení, prověřená dlouhodobě v geochemických a geochronologických laboratořích (Dubanský - Gottstein, 1966a).

15. „Lodička“ s plynově chromatografickou pipetou

1 — kapilární vakuový kohout, 2 — „lodička“, 3, 4 — trojcestné semikapilární kohouty, 5 — horní část měřicí kapiláry, 6 — spojovací rameno trubice pro nosný plyn



Reaktor s vnitřním ohřevem pomocí odporové spirály z molybdenového drátu

Pro nižší teploty (do $\approx 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) je možno použít reaktoru zobrazeného na schématu (obr. 7). Vzorek se vkládá spolu se spirálou, zhotovenou z odporového molybdenového drátu, do nádobky 4 z křemenného skla. Spolu s ochrannou nádobkou 3 (rovněž z křemenného skla) se tato část upíná k přívodním molybdenovým drátům (o průměru ca 2 mm), zataveným do hlavy reaktoru 1. Nejlépe se osvědčilo sklo Mosial; použít lze i jiná molybdenová skla. Tělo reaktoru 2 je spojeno s hlavou 1 vakuovým zábrusem a je opatřeno chladicím vodním pláštěm.

Pracovní postup: Reaktor, který je připojen trubicí 7 k dalším částem aparatury (na obr. 7 nejsou vyznačeny), se vyčerpá rotační a později difúzní vývěvou až na vakuum $1 \cdot 10^{-4}$ Pa (maximální hodnota; podle potřeby je možno pracovat i s nižším vakuem). Pak se postupně zvyšuje teplota odporové topné spirály, až dojde k potřebnému vytavení vzorku. Plyny a páry termicky uvolněné ze vzorku se mohou odčerpávat již popsáním postupem pomocí přístroje konstruovaného Dubanským a Hodkem (1965a,b) nebo se mohou sorbovat na aktivní uhlí apod., jak se často děje při geochronologických stanoveních radiogenního argonu (Dubanský, 1972, 1984). Reaktor byl použit pro tavení vzorku v přístroji argonometru, který slouží pro stanovení argonu v horninách (příl. XV, XVI).

Reaktor s vysokofrekvenčním ohřevem

Schéma reaktoru je na obrázku 8. Je možno jej použít i pro vysoké tavicí teploty, záleží na uspořádání aparatury, parametrech generátoru, materiálu tavicího kelímku atd. Při dále popisovaných podmínkách bylo dosaženo teploty až $\approx 1750^\circ\text{C}$ (Dubanský - Gottstein - Štochl, 1966).

Pracovní postup je patrný z popisu aparatury (obr. 8):

Vzorek se vkládá do kelímku 1 (z molybdenového plechu, wolframových slitin nebo vysoustruženého z grafitu apod.). Zavěšení kelímku na řetízku s wolframovou pružinou dovoluje vertikální posun pro zonální tavení. Konstrukce reaktoru dovoluje tavení vzorku ve vakuu. Aby bylo možno provést před analýzou odplynění kelímku 1 a evakuaci celého systému (reaktor je připojen trubicí 10 k další aparatuře), je navážené množství vzorku umístěno v nádobce 11, tzv. „fajfce“. Po odplynění kelímku 1 (např. při teplotě 200 nebo 500 $^\circ\text{C}$, podle materiálu) se otočením nádoby 11 o 180° vzorek převede do kelímku 1, který je přitom vyzdvižen až k ústí trubice 13. Reaktor se hotoví z běžných druhů chemických skel (Sial, Simax apod.), jen tělo reaktoru je z křemenného skla a plášť pro chladicí vodu 8 se vyrobí z umělé hmoty (např. plexisklo). Chladicí plášť 8 je připojen gumovým těsněním k zábrusu 7. Chladicí voda, přiváděná z boku do pláště 8, ochlazuje zábrus 7 a dále tělo reaktoru 6, po kterém stéká do výlevky 15.

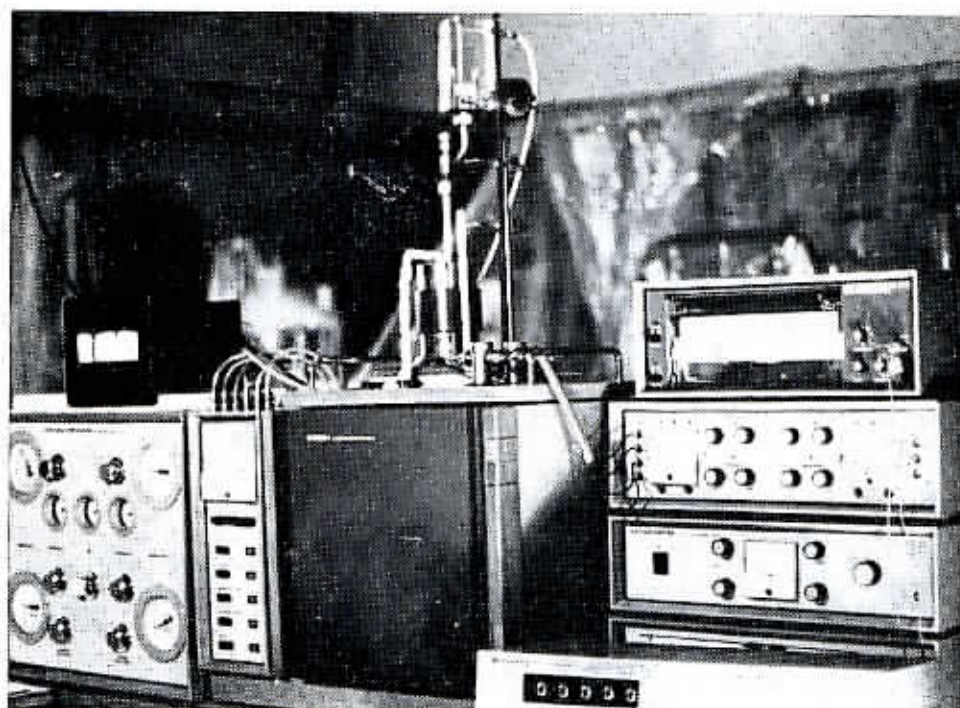
K tisku doporučil V. Zamarský

Literatura

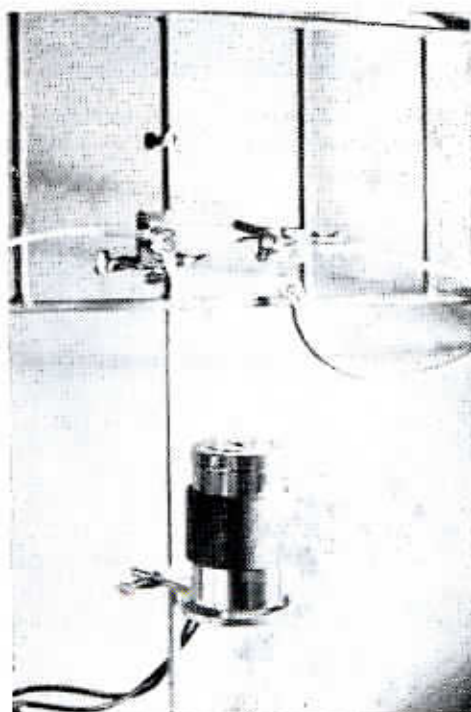
- Dubanský, A. (1963a): New apparatus for estimating the absolute age of rocks. — Technical Digest, 6, 47—52. Praha.
- (1963b): Určování absolutního stáří hornin kalium-argonovou metodou. — Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. mat.-přír. Věd, 16, 1—86. Praha.
- (1963c): Kalium-argonová metoda pro určování absolutního stáří hornin. — Rudy, 11, 15. Praha.
- (1964a): Přístroj pro stanovení argonu plynovou chromatografií. — Čs. patent č. 115 471. Praha.
- (1964b): Určování absolutního stáří hornin kalium argonovou metodou v hornické geologii. (Habilitační práce.) — Vysoká škola báňská, fakulta horn.-geologická, 1—180. Ostrava.
- (1965): Plynová chromatografie v geologii a úpravnictví. — Rudy, 13, 160—162. Praha.
- (1966b): Appareil pour la recherche de petites quantités de gaz, en particulier de gaz rares, par chromatographie gazeuse. — Francouzský patent č. 1 458 374. Paris.
- (1967a): Apparecchio per misurare piccoli quantitativi di gaz, din particolare gaz nobili, con l'ausilio della gascromatografia. — Italský patent č. 775 934. Roma.

- (1967b): Přístroj pro stanovení malých množství plynů, zejména plynů vzácných, plynovou chromatografií. — Čs. patent č. 121 997. Praha.
 - (1969): Einrichtung zum Messen von Edelgasen in kleinen Mengen, insbesondere von Argon, aus Gesteinen. — Patent NSR č. 1 498 639. München.
 - (1970a): Laboratorní odporová elektrická pítka. Původcovské osvědčení a průmyslový vzor č. 3901. — Úřad pro patenty a vynálezy ČSSR. Praha.
 - (1970b): Zařízení pro uvolňování plynů z pevných látek pro chromatografické stanovení. — Čs. patent č. 134 962. Praha.
 - (1972): Apparatura dlja chromatografičeskogo opredelenija gazov v mineralach. — *Geochimija*, 4, 494—496. Moskva.
 - (1973): Radiogennyj argon, jeho genezis, opredelenije v primeneniji dlja geochimii i geochronologii ČSSR. — Doktorská disertační práce, Akad. nauk, SSSR. Moskva.
 - (1976): Způsob a zařízení k zajištění charakteru vazby stopových bituminózních látek a plynů v horninách. — Čs. patent č. 173 715. Praha.
 - (1980): Rubidium-stronciová metoda. — *Chem. Listy*, 74, 1185—1199. Praha.
 - (1982a): Pyrolyzéry pro stanovení bituminózních látek v horninách a minerálech plynovou chromatografií. — Sbor. věd. Prací Vys. Šk. báň. (Ostrava), Ř. horn.-geol., 28, 1, 155—160. Ostrava.
 - (1982b): Laboratorní pítka. — *Chem. Listy*, 999—1001. Praha.
 - (1984): Stanovení radiogenního stáří kalium-argonovou metodou. (Geochronologická data z Českého masívu z oblasti ČSR.) — Sbor. věd. Prací Vys. Šk. báň. (Ostrava), 30, 1, 137—170. Ostrava.
 - (1989): Radiační metamorfóza antraxolitu. — Sbor. geol. Věd. Technol. Geochem., 24, 31—67. Praha.
- Dubanský, A. - Brůha, O. (1984): Metody měření a přečerpávání malých množství plynů. — *Acta polytechn.* (Praha), Ř. II, 41—57. Praha.
- Dubanský, A. - Dubanská, V. (1976): Pirolityczna chromatografia gazowa do oznaczania bituminów i gazów w skalach. — *Arch. mineral.*, 32, 1, 80—94, Warszawa.
- Dubanský, A. - Dubanská, V. - Hejl, V. - Chalouš, F. - Kubát, J. - Maštálka, A. - Povondra, P. (1977): Chemism of radiolarian lydites from the Bohemian Massif region. — *Collec.* 42, 2300—2319. Praha.
- Dubanský, A. - Gottstein, O. (1964): Zařízení pro přesná měření malých množství plynů. — Čs. patent č. 111 635. Praha.
- (1966a): Přístroj pro stanovení malých množství vzácných plynů, zejména argonu. — Čs. patent č. 110 442. Praha.
 - (1966b): Zařízení pro termické uvolňování plynů z pevných materiálů s vnějším vysokofrekvenčním ohřevem. — Čs. patent č. 118 869. Praha.
 - (1968): Volumetrické stanovení radiogenního argonu. — *Chem. Listy*, 62, 37—56. Praha.
 - (1969): Přenosná laboratorní pítka. — Čs. patent č. 132 575. Praha.
- Dubanský, A. - Gottstein, O. - Březina, V. (1964a): Přístroj pro stanovení malých množství vzácných plynů, zejména argonu. — Čs. patent č. 110 442. Praha.
- (1964b): An apparatus for the determination of small amounts of rare gases, namely argon. — Anglický patent č. 1 012 667. London.
 - (1964c): Appareil notament pour la détermination de petite quantité de gaz dans les minéraux ou autre application. — Francouzský patent č. 1 356 715. Paris.
 - (1964d): Apparechio per determinare piccole quantità di gaz rari, particolarmente de arge. — Italský patent č. 95 597. Roma.

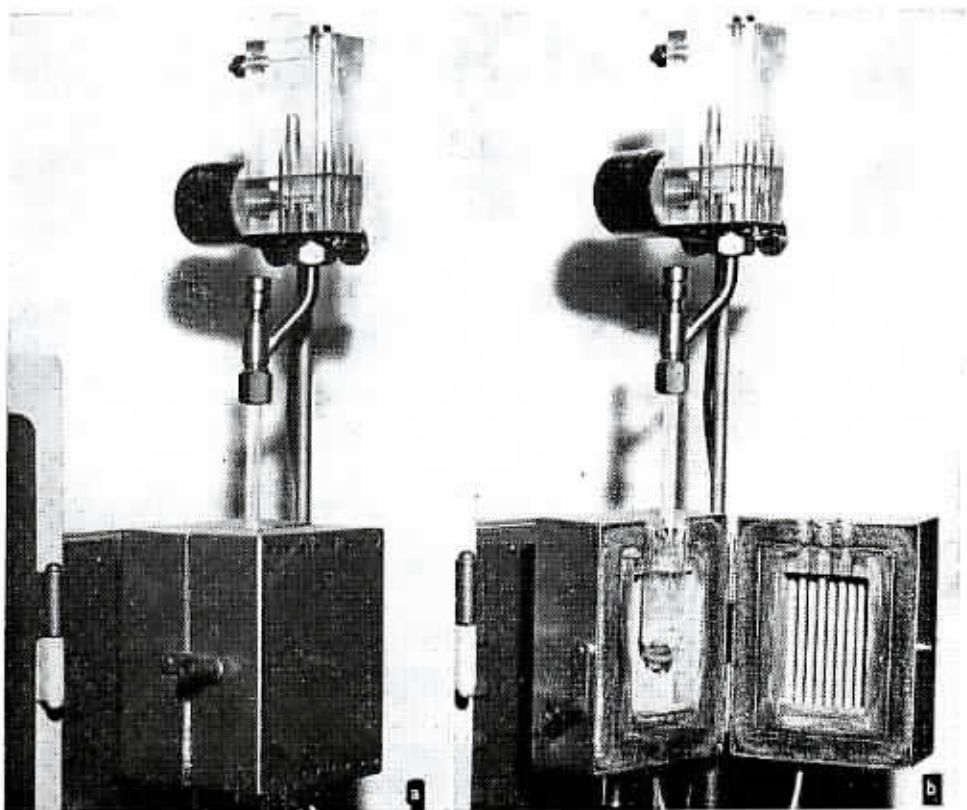
- Dubanský, A. - Gottstein, O. - Štochl, V. (1966): Tavení minerálů a hornin pomocí vysokofrekvenčního ohřevu. — Chem. Listy, 60, 1617—1621. Praha.
- Dubanský, A. - Hejl, V. (1976a): The study of geochemical processes based on D/H ratios in constitutional water. — International Geol. Congress. Sydney.
- (1976b): According to the variations of the isotopic D/H ratio in minerals are solved the geochemical problems of granitoids of the Bohemian Massif. — Fourth European colloquium of geochronology, cosmology, and isotope geology. Amsterdam.
- Dubanský, A. - Hodek, J. (1965a): Přístroj pro kontinuální přečerpávání a měření malých množství plynů. — Čs. patent č. 116 240. Praha.
- (1965b): Přístroj pro kontinuální přečerpávání a měření malých množství plynů. — Chem. Listy, 59, 1230—1231. Praha.
- Dubanský, A. - Jahoda, K. - Habersbergerová, A. (1987): Antraxolit z barrandienské části Českého masívu. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 22, 9—50. Praha.
- Dubanský, A. - Kašparová, D. - Kubát, J. (1972): Stanovení obsahu těkavých složek v grafitech pomocí pyrolýzní plynové chromatografie. — Rudy, 3, 81—86. Praha.
- Dubanský, A. - Pudilová, M. (1969): Obsah deuteria ve slídách a amfibolech hornin střeďočeského plutonu. — Chem. Listy, 63, 1020—1036. Praha.
- Dubanský, A. - Zamarský, V. (1982): Metody jaderné geochronologie. — Vysoká škola báňská v Ostravě, horn.-geol. fak. (Skripta.) 1—79. Ostrava.
- (1985): Geochemie. Díl II. Metody jaderné geochronologie a geochemie izotopů. — Vysoká škola báňská v Ostravě, horn.-geol. fak. (Skripta.) 1—82. Ostrava.



1. Plynový chromatograf Chrom 4 [Laboratorní přístroje, Praha] s instalovaným pyrolyzáčem s cínovou lázní a automatickým podavačem



2. Pyrolyzátor s plynově chromatografickou pipetou a laboratorní odporovou pískou [čs. patent č. 132 575]
Foto A. Dubanský

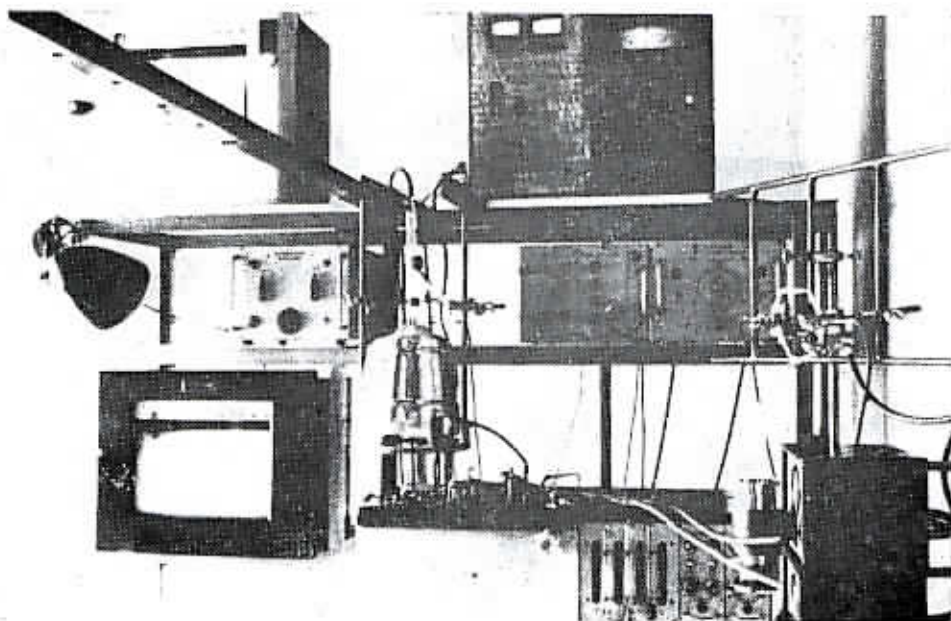


1. Pyrolyzér komorového typu s cínovou lázní a automatickým podavačem (a — s uzavřenou odporovou pískou, b — s otevřenou odporovou pískou) Foto J. Kubát



2. Laboratorní odporová pírka s chladicím vodním pláštem [upraveno podle řs. patentu ř. 132 575]

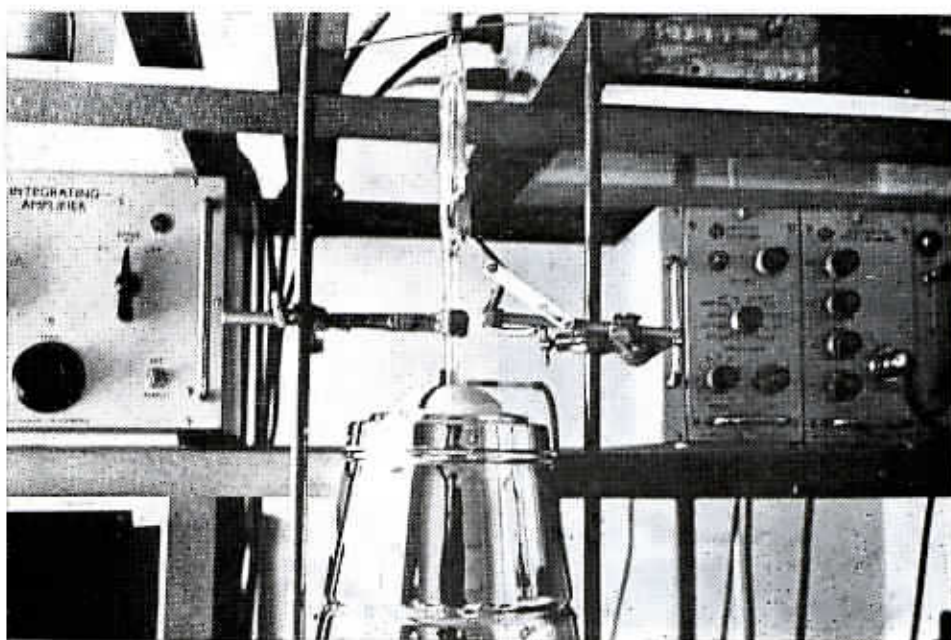
Foto A. Dubanský

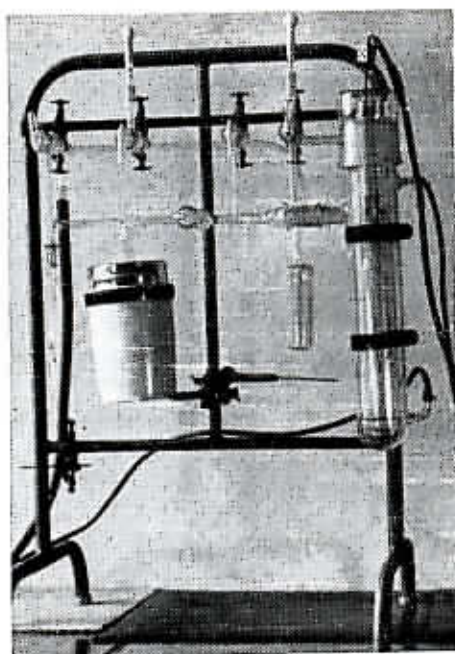
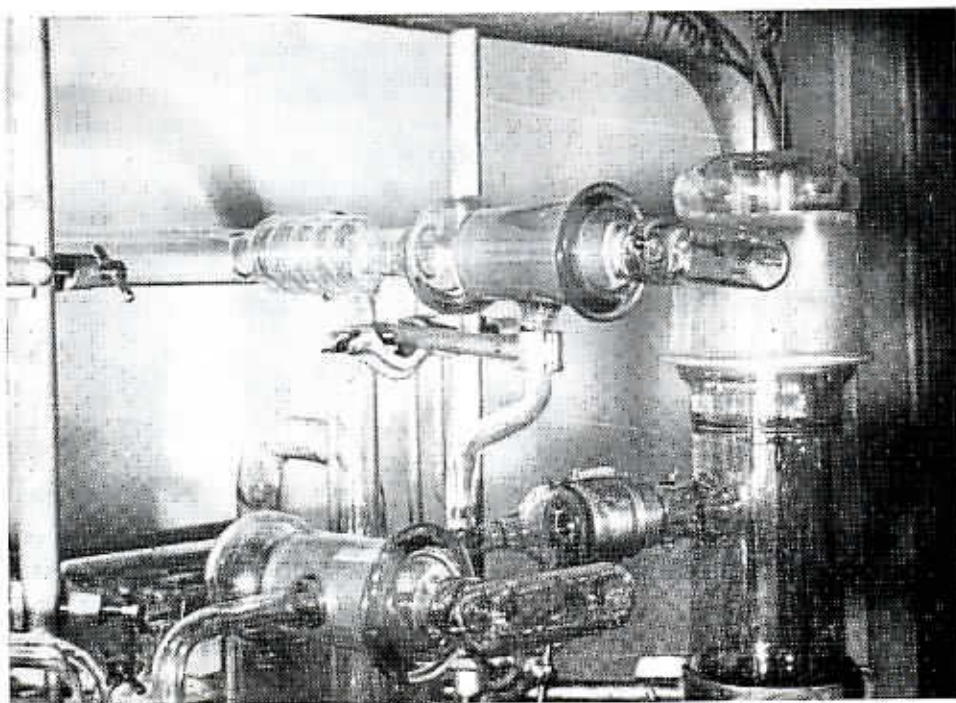


1. Plynový chromatograf Phanchromatograph (fa Pye Unicam Ltd.) s instalovaným pyrolyzérem komorového typu pro Fe-kelímky s magnetickým ovládacím zařízením [střední část obrázku] a s pyrolyzérem s plynově chromatografickou pipetou [vpravo]

2. Detail střední části snímku 1

Foto A. Dubanský

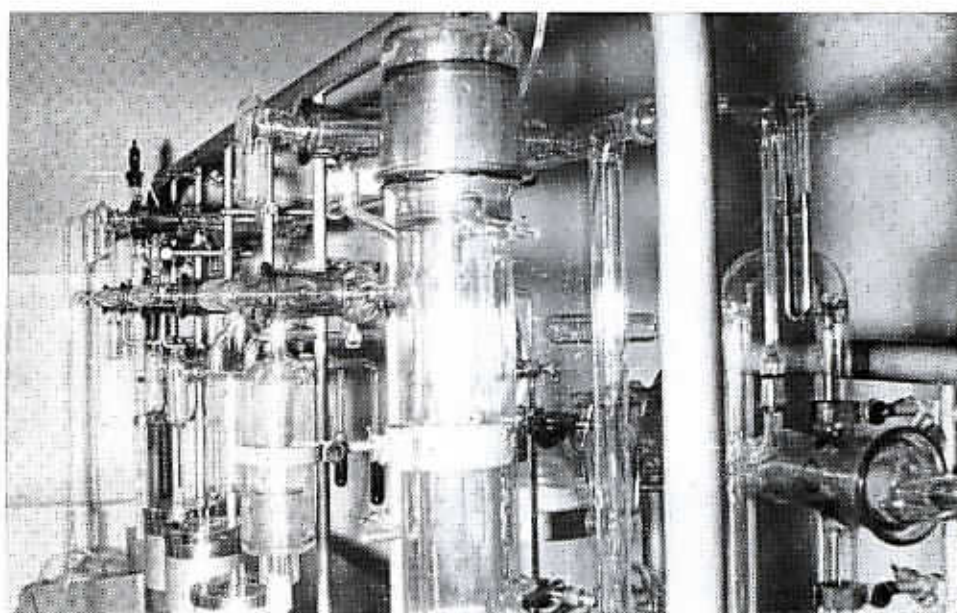




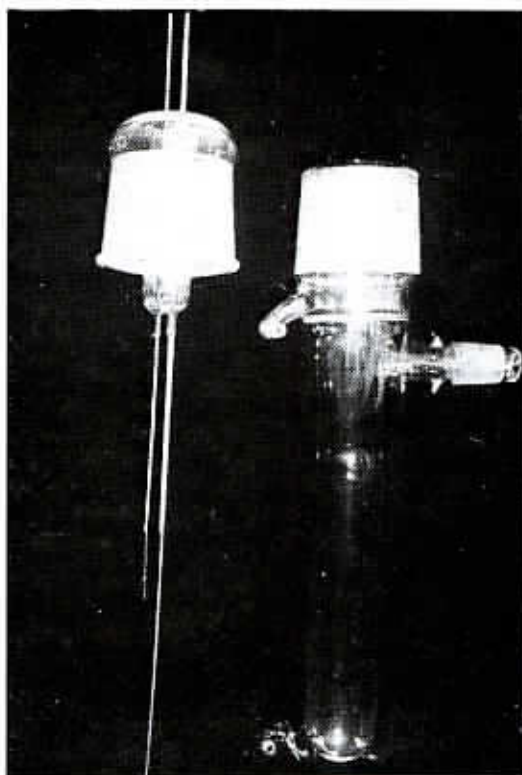
1. Reaktor pro pyrolýzu (tavení) vzorků aluminosilikátových hornin s odporovou topnou spirálou; detail bíavý reaktoru (sklo Mosial), připojený spolu s vyzo- kovakuvými kohouty pomocí dilatač- ních vlnoveč (sklo Simax) k aparatuře pro stanovení plynů v horninách

2. Reaktor pro pyrolýzu (tavení) s odporovou spirálou, připojený k aparatuře pro izolaci vody a plynů z hornin (sklo Simax)

Foto A. Dubanský

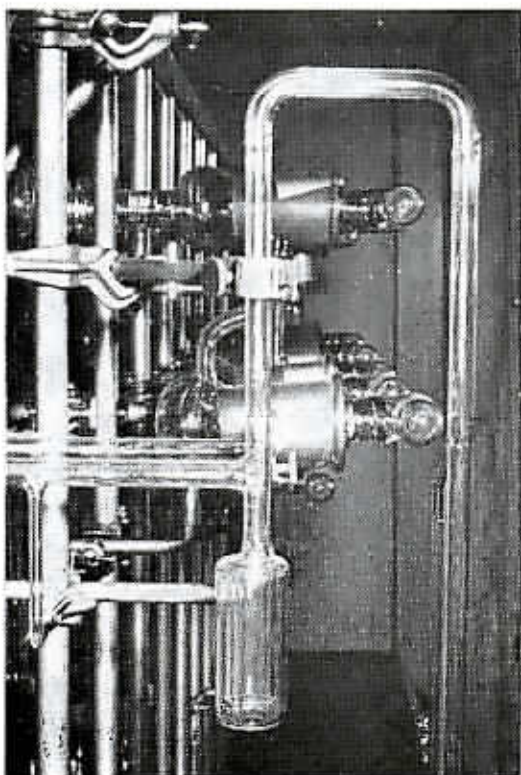


1. Hlavice a tělo reaktoru pro tavení vzorků alumosilikátových hornin pomocí odporové topné spirály (hlavice sklo Mosial, tělo reaktoru sklo Simax), čs. patent č. 119 275



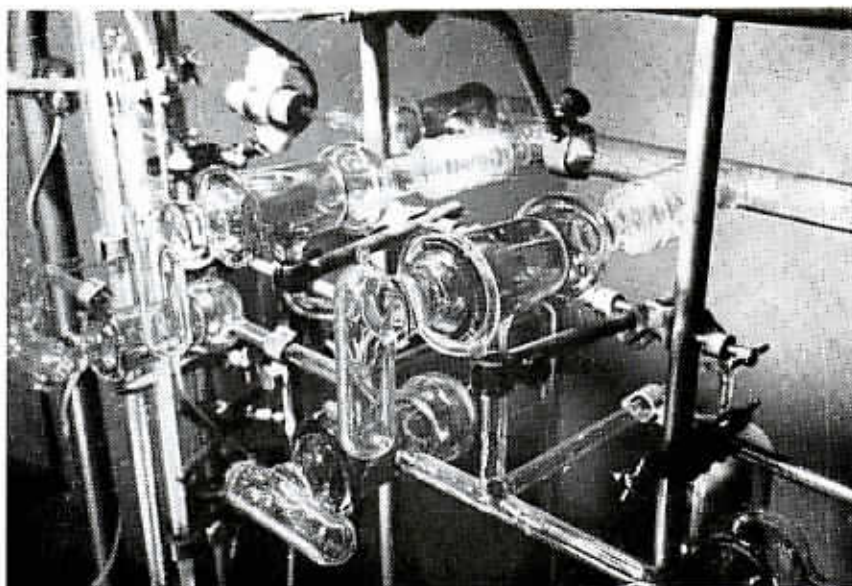
2. Reaktor pro pyrolýzu (tavení) pomocí odporové topné spirály, připojený k aparatuře pro izolaci plynů z hornin

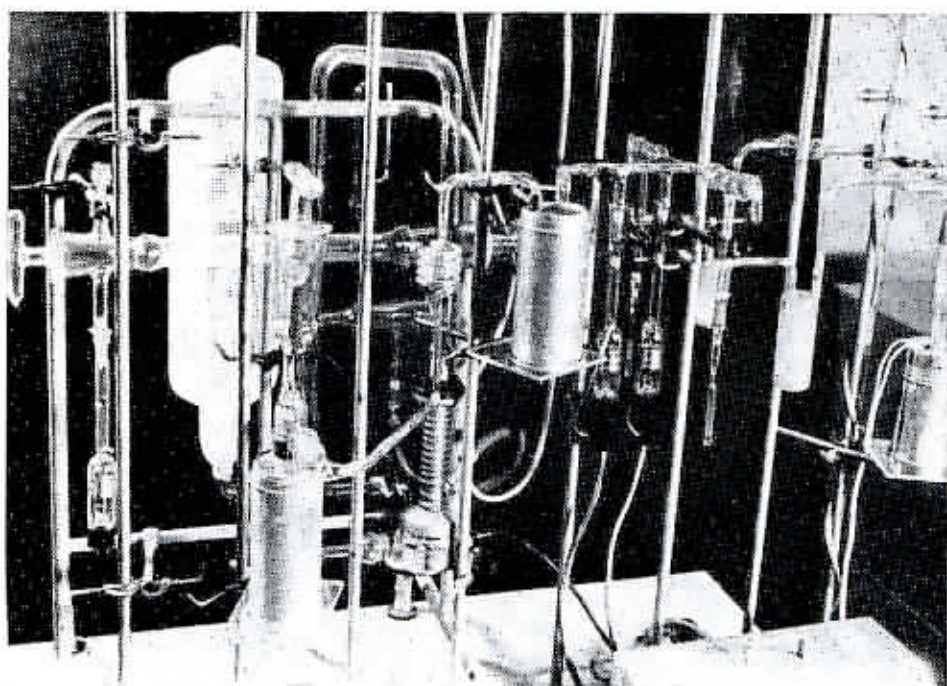
Foto A. Dubanský



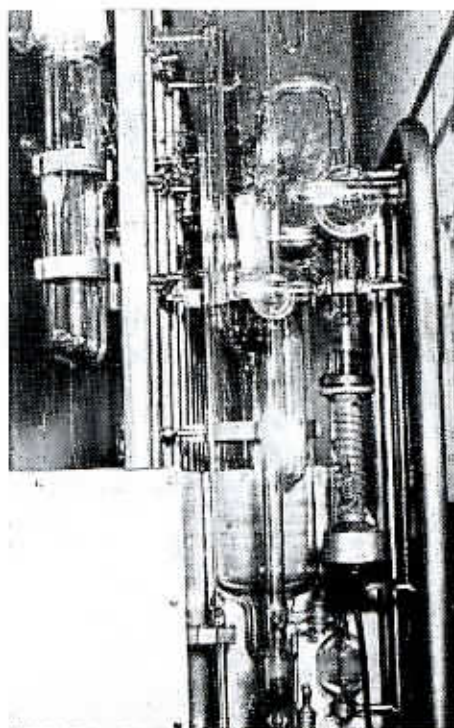
1. Detail sestavy vysokovakuových kohoutů u aparatury pro izolaci plynů z hornin

2. Detail vysokovakuové části aparatury pro izolaci plynů z hornin [součást nápuštění systému pro přečerpávání a volumetrické měření plynů] Foto A. Dubanský

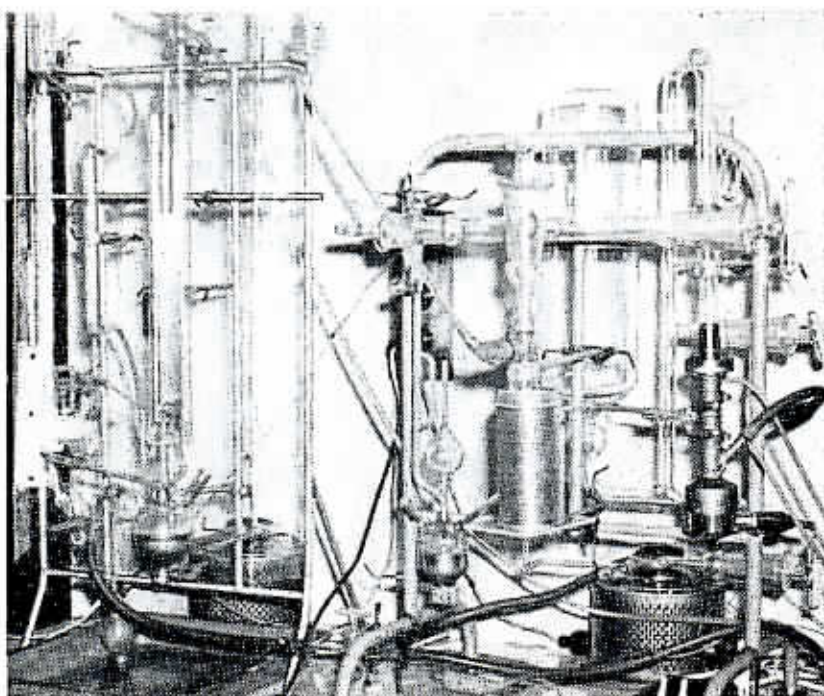




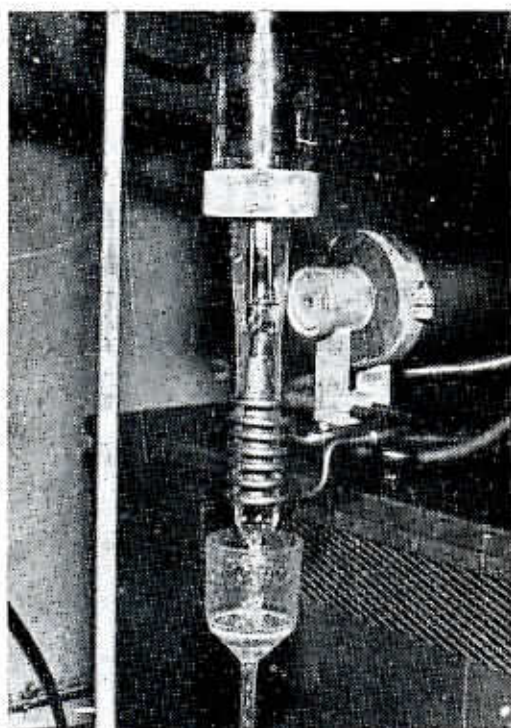
1. Aparatura pro izolaci vody a plynů z hornin s pomocným vakuovým agregátem
Foto M. Pudilová



2. Reaktor pro pyrolýzu (tavení) pomocí odporové topné spirály (vlevo) s pomocným vysokovakuovým agregátem (vpravo)
Foto A. Dubanský



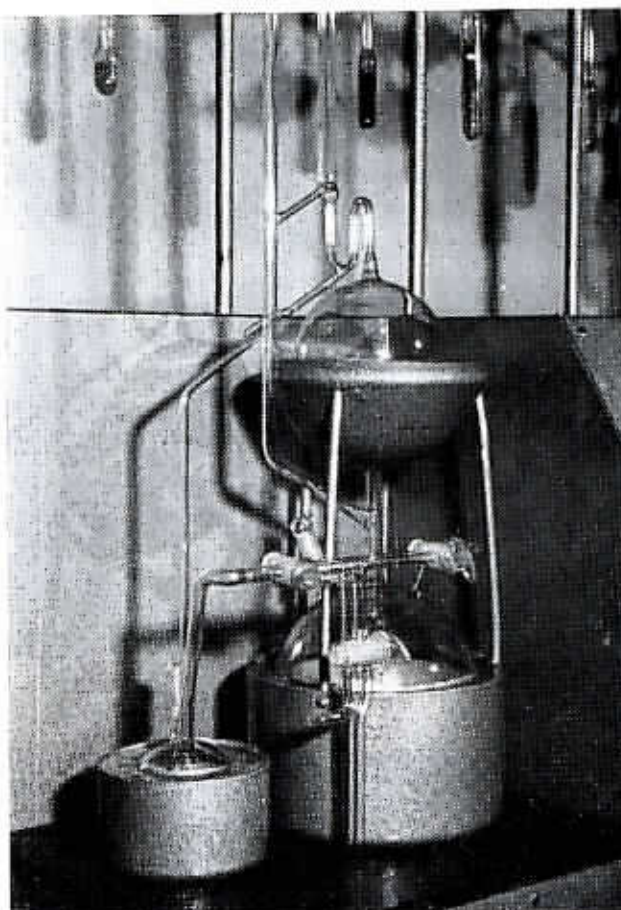
1. Aparatura pro kontinuální přečerpávání a měření malých množství plynů podle A. Dubanského a J. Houdka [čs. patent č. 116 240] (vlevo) s pomocným vysokovakuovým agregátem (vpravo)



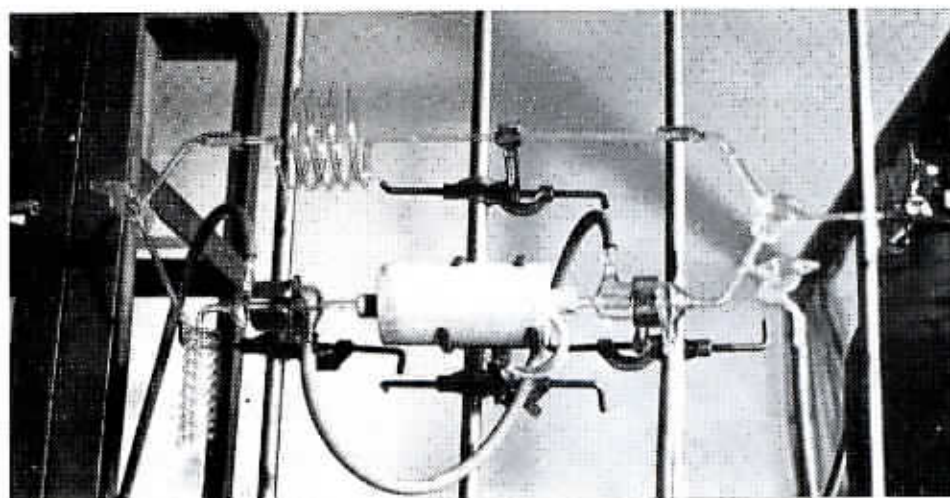
2. Detail reaktoru pro pyrolýzu pomocí vysokofrekvenčního ohřevu [čs. patent č. 118 869]; chladicí voda stéká po vnější straně těla reaktoru a chladí zčásti i spirálu vysokofrekvenčního ohřevu, opětanou ještě vnitřním chlazením

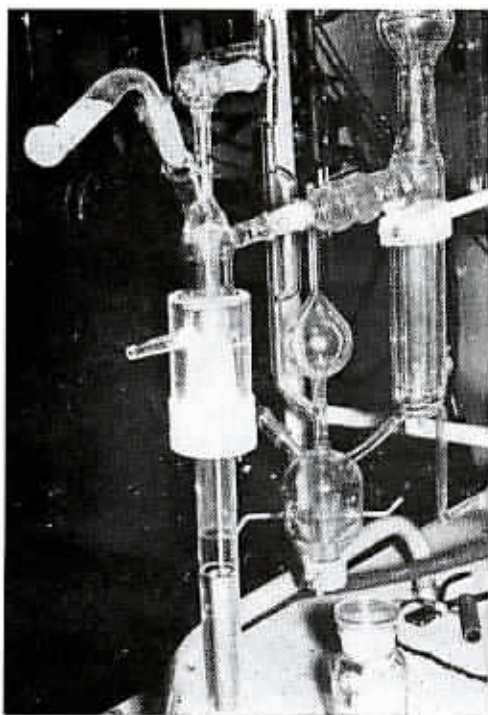
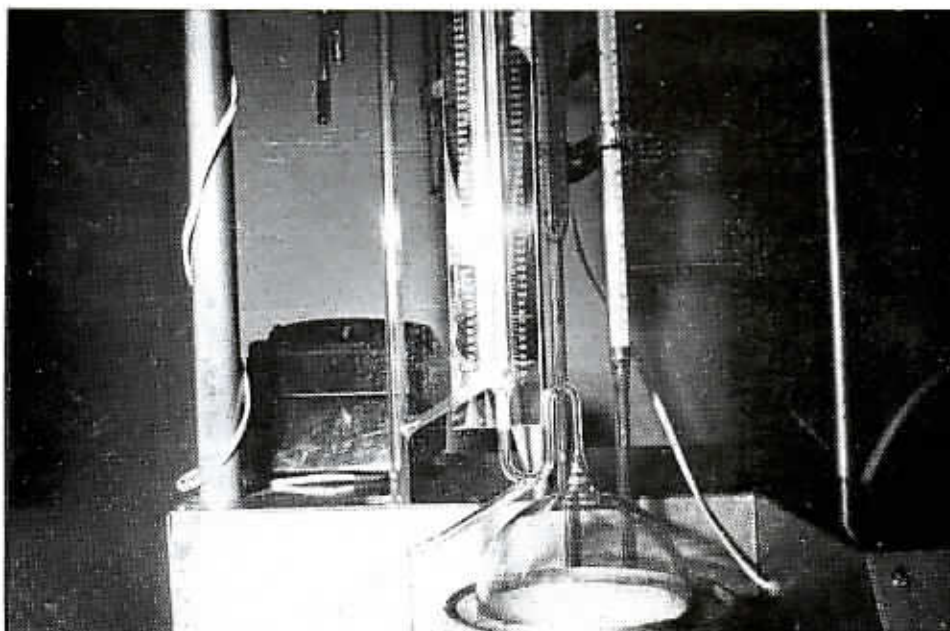
Foto A. Dubanský

1. MacLeodův manometr ve
speciální úpravě (čs. pa-
tent 111 635), sklo Smax



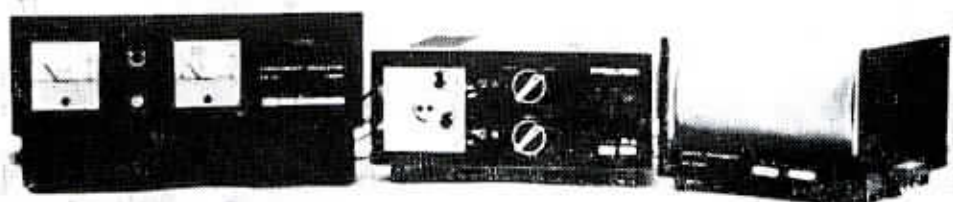
2. Pyrolyzátor s plynově chro-
matografickou pipetou
(čs. patent 134 962), sklo Sial,
trubice umístěná v
odporové topné píci se
hotoví z křemenného skla
Foto A. Dubanský





1. Detail měřicí části MacLeodova manometru ve speciální úpravě (čs. patent č. 111 635)

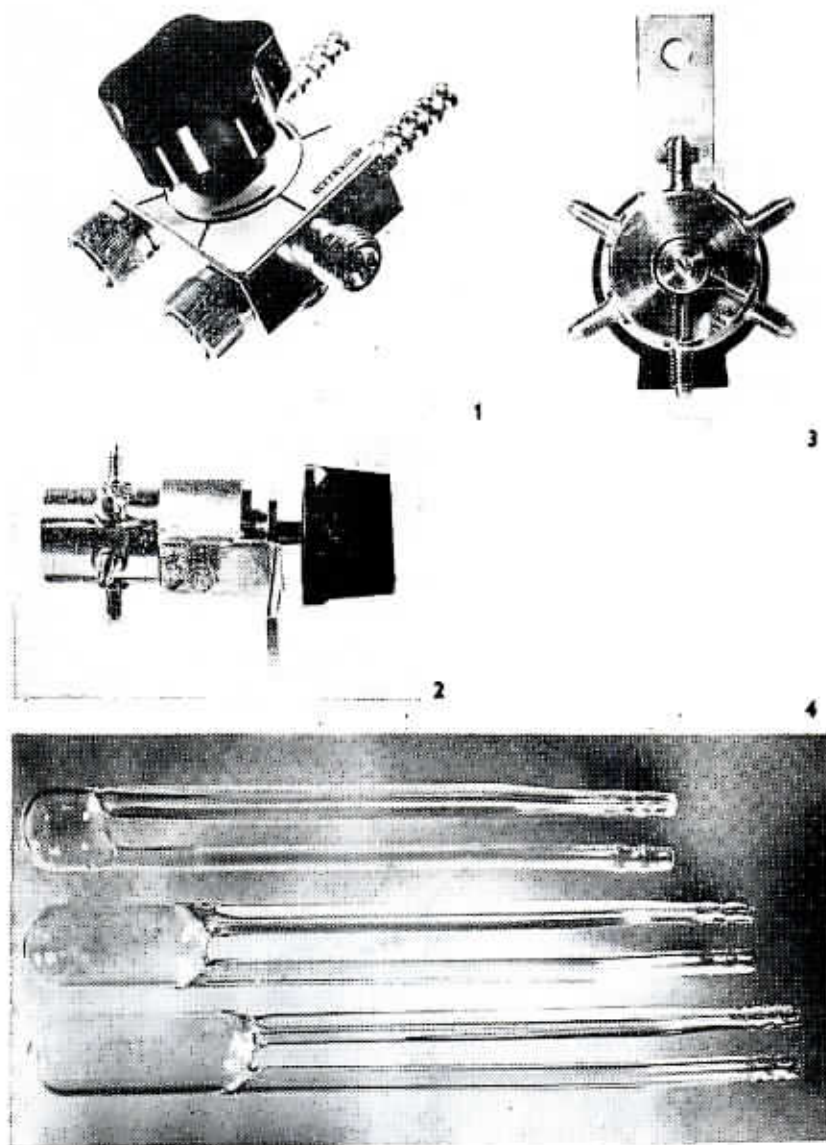
2. Reaktor pro pyrolýzu pomocí vysokofrekvenčního ohřevu (čs. patent č. 118 869); vpravo MacLeodův manometr v běžné komerční úpravě Foto A. Dubanský



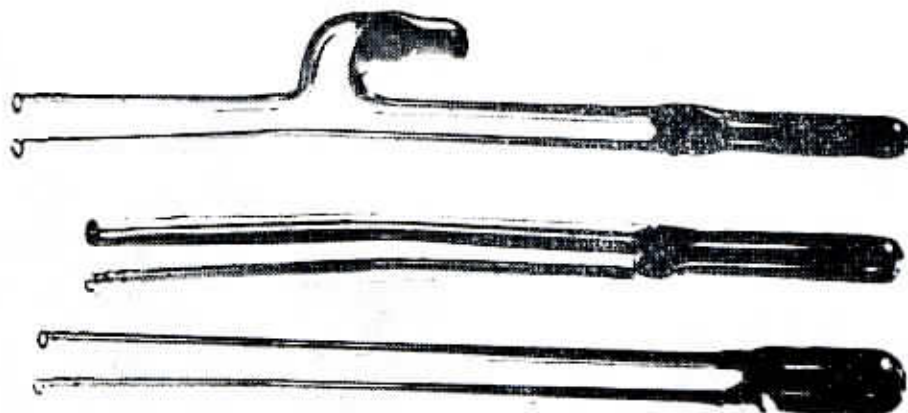
1. Pyrolyzér podle A. Dubanského [uprostřed funkční vzor] s grafickým programátorem
GP 1, výrobek Vývojových dílen ČSAV, Praha

2. Pyrolyzér podle A. Dubanského, výrobek Vývojových dílen ČSAV, Praha
Foto Vývojové dílny ČSAV



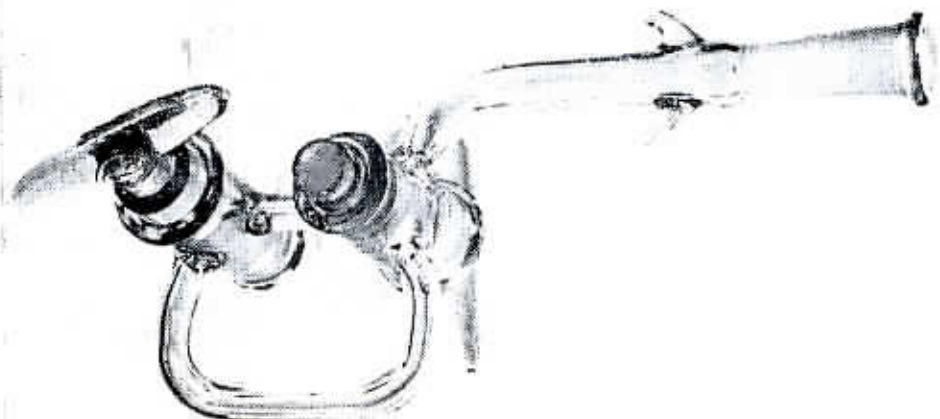


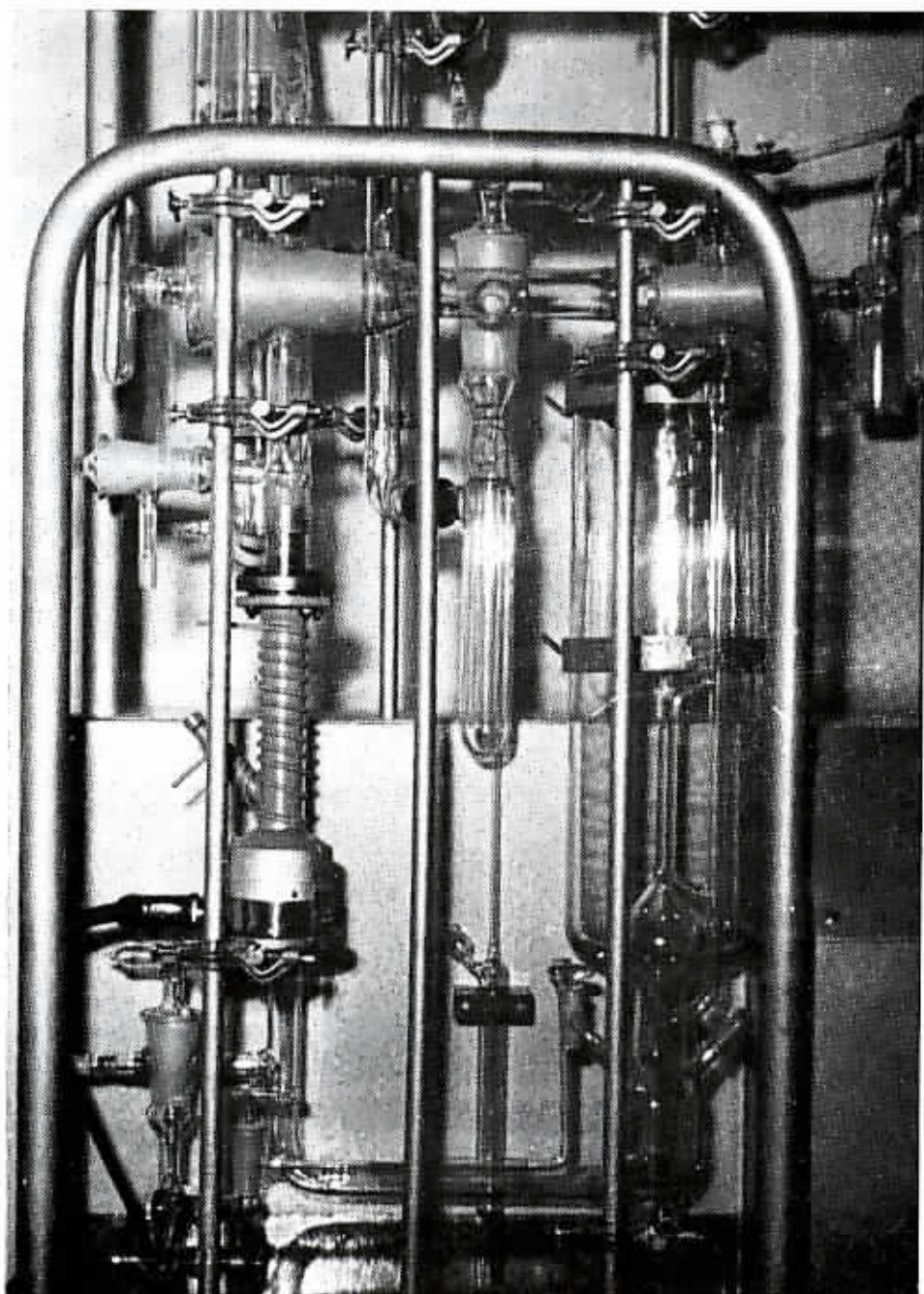
1. Šesticestný ventil pro plynově chromatografickou analýzu, firma Carlo Erba, Miláno, katalogové č. 0850.33312
2. Šesticestný ventil JC pro plynově chromatografickou analýzu, Laboratorní přístroje, Praha
3. Šesticestný ventil ND 25 pro plynově chromatografickou analýzu, Laboratorní přístroje, Praha
4. Pyrolýzní nádobky různých velikostí [sklo Simax] Foto A. Dubanský



1. Pyrolýzní nádobky různých typů; nahoře nádobka s odliučovačem pro kondenzovanou vodu, uvolněnou ze vzorku v průběhu pyrolýzy (křemenné sklo)

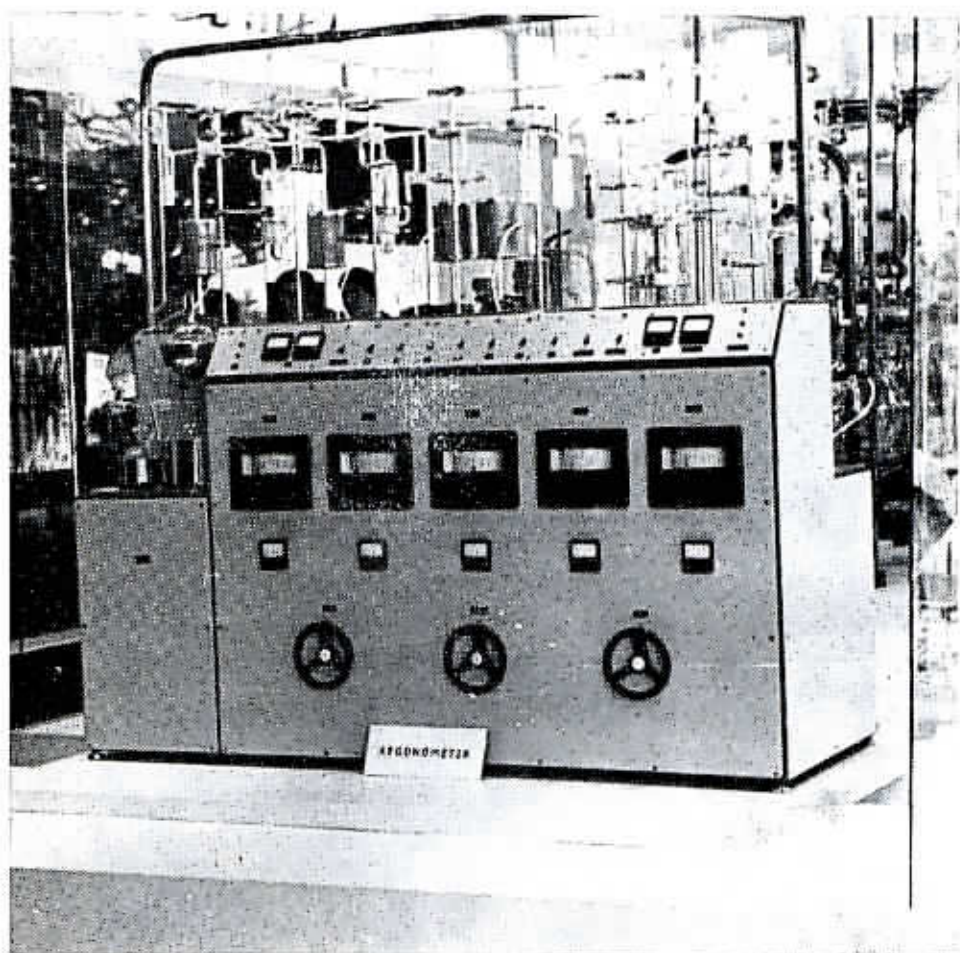
2. Plynově chromatografická pipeta pro dávkování malých množství plynů (sklo Simax)
Foto A. Dubanský



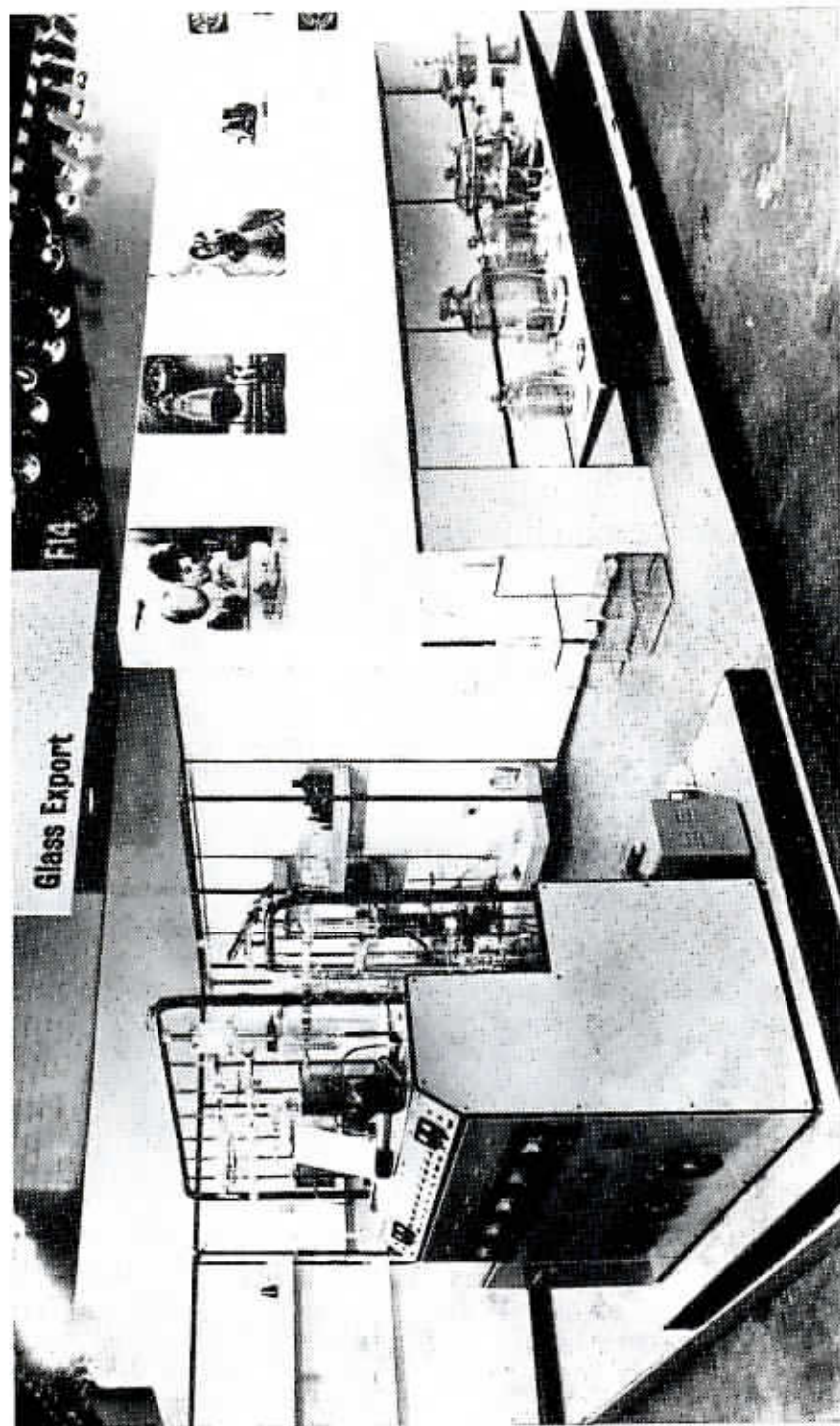


Pomocný vysokovakuový agregát s MacLeodovým manometrem v běžné komerční úpravě
(sklářny Kavalier, n. p., Sázava n. Sázavou)

Foto A. Dubanský



Přístroj argonometr, výrobek sklárny Kavalier, n. p., Sázava n. Sázavou [expozice na
Brněnském veletrhu] Foto A. Dubanský



Přístroj argonometr, výrobek skláren Kavalier, n. p., Sázava n. Sázava (expozice na výstavě laboratorních přístrojů Labex v Londýně)
Foto A. Dubanský

Determination of small quantities of gases and volatile components of caustobioliths in geochemistry and mining

(Summary of the Czech text)

Alois Dubanský

Received February 6, 1987

The author describes laboratory methods and apparatuses developed by himself and his co-workers for the determination of minor quantities of gases and volatile pyrolysis products of caustobioliths isolated from minerals and rocks. The analytic methods were divided into two major parts:

- 1) for determination of pyrolysis products in caustobioliths using pyrolysis gas chromatography,
- 2) for volumetric gas-chromatographic determination of small quantities of gases pyrolytically liberated from minerals and rocks.

The first group of laboratory procedures is subdivided according to the quantity of components detected by gas chromatography. Various pyrolyzers were developed for these purposes. When the contents of bitumens in the rocks are ultralow (ppb) it is recommended to use a special construction of the pyrolyzer allowing greater test portions (tens of grams). In addition to several chamber-type pyrolyzers, two constructions of reactors for the melting of aluminosilicate rocks in a vacuum are described. This apparatus works either with heating with the aid of a spiral with a resistance wire (up to ≈ 1400 °C) or with high-frequency heating (up to ≈ 1750 °C).

For repumping and measuring of small quantities of gases a perfected construction of MacLeod's manometer in combination with Töpler's pump and a special apparatus for continual repumping of gases (Dubanský - Hodek, 1965a,b) has been used.

The apparatuses described were tested by the author during long-lasting operation in geochemical and geochronological laboratories. The new construction elements and whole complexes of instruments were patented in Czechoslovakia, Great Britain, the Federal Republic of Ger-

many, France, Italy, and other countries. The work is complemented by ample photographic documentation of the developed instruments and by schematic diagrams. After checking the accuracy and sensitivity of the volumetric determination of small quantities of gases, these problems are discussed from the error theory point of view.

Přeložila H. Šilarová

Explanation of text-figures

1. Diagram of chambre-type pyrolyzer [pyrolysing device] with tin bath and automatic feeder.
1 — closure of channel of storage tank, 2 — tube for entrance of carrier gas, 3 — reservoir [channel] for Sn crucibles with sample, 4 — electromagnetic feeder [attached to time switch, not shown in figure], 5 — coil of feeder, 6 — rod of feeder, 7 — channel (union elbow), 8 — feed tube of pyrolyzer [made of quartz glass], 9 — capillary outlet tube for carrier gas with gaseous pyrolysis products, 10 — chambre of pyrolyzer with tin bath, 11 — electric resistance oven, 12 — thermocouple.
2. Diagram of chambre-type pyrolyzer with tin bath and simple lifter of crucibles.
1 — evaluation cock, 2 — spindle with finger board for sliding the chain of crucible carrier containing sample, 3 — chain of carrier, 4 — bowl with grinding in for inserting of sample, 5 — carrier of crucible with sample, 6 — three-way cock for introduction of gas carrier [or aeration of apparatus], 7 — guide tube for passage of falling crucible with sample, 8 — feeding tube [of quartz glass] with pyrolyzer chambre for tin bath, 9 — drain off tube for carrier gas with gas pyrolysis products, 10 — electric resistance oven; A—A' — section across upper part of pyrolyzer.
3. Diagram of chambre-type pyrolyzer with tin bath for Fe crucibles with magnetic controlling device.
1 — introduction of carrier gas (can also serve for evacuation), 2 — Fe-crucible with sample, 3 — supply tube of pyrolyzer, 4 — chambre of pyrolyzer with tin bath, 5 — outlet tube for carrier gas with gaseous products of pyrolysis, 6 — stable magnet with operating device, 7 — electric resistance oven, 8 — thermocouple.
4. Diagram of pyrolyzer with gas chromatography pipette.
1 — quartz glass tube for test portion of sample, 2 — pull on electric resistance oven, 3, 4 — vacuum ground joints with cooling jacket, 5 — vacuum cock with evacuation junction, 6, 7 — three-way cocks, 8 — spiral condenser for freezing out of water vapours, 9 — connecting tube, 10 — dilatation spiral.
5. Diagram of pyrolyzer with gas-chromatographic pipette and pyrolysis vessel.
1, 2 — three-way cocks, 3 — vacuum cock for evacuation, 4 — electric resistance oven (same type as in fig. 16, allowing its hand-operated taking off even during pyrolysis from vessel containing sample), 5 — pyrolysis vessel [of quartz glass].
6. Diagram of apparatus for pyrolysis gas chromatography with pyrolyser for great test portions of sample.
1 — supply of carrier gas [A — argon], 2 — control system of pressure and passage of carrier gas, 3 — rotameter, 4 — distributing valve, 5 — six-way valve, 6 —

vacuum valve, 7 — blinded arm of six-way valve, 8 — pyrolysis vessel with sample, 9 — electric resistance oven, 10 — thermostat of column of gas chromatograph, 11 — chromatographic column, 12 — preheating branch of chromatographic column, 13 — connecting tube, 14 — supply of air into detector, 15 — flame ionization detector (FID), 16 — supply of hydrogen into detector, 17 — programmer of thermostat temperature column, 18 — line recorder of detector, 19 — line detector of heating temperature of oven, 20 — programmer of temperature in oven; arrows indicate direction of flow of carrier gas in first phase of analysis, when vessel containing sample is evacuated.

7. Diagram of reactor for sample pyrolysis with resistance heating spiral (Czechoslovak patent 119 275).

1 — head of reactor (glass Mosial), 2 — supply Mo-wires, 3 — protection vessel of quartz glass, 4 — vessel with heating spiral for sample, 5 — fasteners for attachment of heating spiral, 6 — supply of cooling water, 7 — tube for escape gases and vapour [pyrolysis products] into other parts of apparatus (not indicated in figure) for their determination, 8 — body of reactor with water cooling jacket, 9 — "overflow" tube for cooling water circulation.

8. Diagram of reactor for sample pyrolysis with high-frequency heating (Czechoslovak patent 118 869).

1 — crucible for test portion sample (prepared of molybdenum or graphite), 2 — clamping spring (usually of tungsten wire), 3 — "body" of head of reactor (produced e.g. of Simax glass), 4 — spindle (produced by modification of vacuum cock) with Pt-chain for moving of crucible, 6 — reactor body of quartz glass, 7 — vacuum ground joint, 8 — cooling jacket of synthetic matter, e.g. Perspex (acrylic plastic) (water cooling ground joint 7 and body of reactor 6, on which sample flows down during melting into bowl 15), 9 — threads of inductor of high frequency heating, 10 — tube with vacuum ground joint for attachment of other parts of apparatus and draining off of gases and vapour liberated from sample by pyrolysis, 11 — "pipe", i.e. a vessel for test portion of analyzed sample, 12 — vacuum ground joint, 13 — receiving hopper for transfer of sample with "pipe" 11 into crucible 1, 14 — guide glass ring attached by thickening of walls of tube in head of reactor, 15 — cooling-water bowl.

9. Diagram of MacLeod's current type of manometer.

1 — measuring capillary, 2 — comparing capillary, 3 — vessel for repumping of gases, 4 — reservoir of mercury, 5 — carrier tube for attachment to apparatus, 6 — three-way capillary controlling cock.

10. Diagram of MacLeod's special-type manometer.

1 — measuring capillary, 2 — comparing capillary, 3 — vessel for repumping, 4 — mercury reservoir, 5 — connecting joint, 6 — U-shaped closing, 7 — carrier tube for attachment to apparatus, 8 — auxiliary reservoir of mercury, 9, 10, 11 — operating three-way capillary cocks (Czechoslovak patent 111 635).

11. Diagram of measurements with MacLeod's manometer.

h_1, h_2, h_3 — level of mercury surface.

12. Diagram of apparatus for continual repumping and measuring of small quantities of gases according to A. Dubanský and J. Hodek (Czechoslovak patent 116 240).

1 — vacuum cock with tube for attachment to apparatus, 2 — diffusion degree of mercury vapour pump with water cooling jacket, 3 — jet of diffusion pump, 4 — resistance wire of heating jacket with asbestic insulation, 5 — supply tubes for mercury vapours, 6 — vessel for mercury boiling, 7 — electric heating vessel, 8 — semicapillary tube of mercury drop pump, 9 — cooling water jacket, 10 — junction

- of semicapillary tube, 11, 12 — connecting tube, 13 — operating three-way capillary cock, 14 — mercury reservoir, 15 — evacuation tube, 16 — measuring capillary, 17 — comparison capillary, 18 — distillation safety head of mercury drops, 19 — vacuum cock with tube for attachment to air pump (rotation and diffusion).
- Diagram evaluating the accuracy of volume determination of gases using MacLeod's manometer and other similar appliances.
 $\mu_r(m)$ — maximum error in mass of measured gas, $\mu(h)$ — maximum error of height h of levels of mercury, Δh — difference of mercury levels (diagram assumes $h_2 - h_1 = h_3 - h_1 = \Delta h$), d — diameter of capillary.
 - Diagram of attachment of six-way valve to pyrolysis vessel.
 - "Boat" with gas chromatography pipette.
 1 — capillary vacuum cock, 2 — "boat", 3, 4 — three-way semicapillary cocks, 5 — upper part of measuring capillary, 6 — connective arm of tube to gas carrier.

Explanation of plates

Pl. I

- Gas chromatograph Chrom 4 (Laboratory apparatuses, Prague) with installed pyrolyzer with tin bath and automatic feeder.
- Pyrolyzer with gas chromatographic pipette and laboratory resistance oven (Czechoslovak patent 132 575).
Photos by A. Dubanský

Pl. II

- Chambre-type pyrolyzer with tin bath and automatic feeder (*a* — with closed resistance oven, *b* — with open resistance oven).
Photo by A. Kubát
- Laboratory resistance oven with cooling water jacket (modified according to Czechoslovak patent 132 575).
Photo by A. Dubanský

Pl. III

- Gas chromatography (firm Pye "Panchromatograph") with installed chambre-type pyrolyzer for Fe-crucibles with operating apparatus (central part of photograph) and with pyrolyzer with gas chromatographic pipette (to the right).
- Detail of middle part of photograph 1.
Photos by A. Dubanský

Pl. IV

- Reactor for pyrolysis (melting) of samples of aluminosilicate rocks with resistance heating spiral; detail of head of reactor (glass Mosial) attached together with high-vacuum cocks using dilatation wavy glass appliances (glass Simax) to apparatus for determination of gases in rocks.
- Reactor for pyrolysis (melting) with resistance spiral, attached to apparatus for isolation of water and gas from rocks (glass Simax).
Photos by A. Dubanský

Pl. V

- Head and body of reactor for melting of samples of aluminosilicate rocks using resistance heating spiral (head of Mosial glass, body of reactor Simax glass), Czechoslovak patent 119 275.
- Reactor for pyrolysis (melting) using resistance heating spiral attached to the apparatus for isolation of gases from the rocks.
Photos by A. Dubanský

Pl. VI

1. Detail of system of high-vacuum cocks on apparatus for insulation of gases from rocks.
2. Detail of high-vacuum part of apparatus for insulation of gases from rocks (part of let in system for repumping and volumetric measurements of gases).

Photos by A. Dubanský

Pl. VII

1. Apparatus for insulation of water and gases from rocks with auxiliary vacuum aggregate. Photo by M. Pudilová
2. Reactor for pyrolysis (melting) using resistance heating spiral (on the left) with auxiliary high-vacuum aggregate (on the right). Photo by A. Dubanský

Pl. VIII

1. Apparatus for continual repumping and measurement of small quantities of gases according to Dubanský and Hodek [Czechoslovak patent 116 240] (on the left) with auxiliary high-vacuum aggregate (on the right).
2. Detail of reactor for pyrolysis using high-frequency heating (Czechoslovak patent 118 869); cooling water flows down on outer side of body of reactor and partly cools also the spiral of high-frequency heating, with has in addition internal cooling. Photos by A. Dubanský

Pl. IX

1. MacLeod's manometer, special modification (Czechoslovak patent 111 635), Simax glass.
2. Pyrolyzer with gas-chromatographic pipette (Czechoslovak patent 134 962), Sial Glass, tube placed in resistance furnace is made of quartz glass.

Photos by A. Dubanský

Pl. X

1. Detail of measuring part of MacLeod's manometer, special modification [Czechoslovak patent 111 635].
2. Reactor for pyrolysis using high-frequency heating (Czechoslovak patent 118 869); on the right current commercial modification. Photos by A. Dubanský

Pl. XI

1. Pyrolyzer after A. Dubanský (functional sample in the centre) with graphic programmer GP 1, product of the atelier of the Czechoslovak Academy of Sciences, Praha.
2. Pyrolyzer according to A. Dubanský, product of the atelier of the Czechoslovak Academy of Sciences, Praha. Photos by the atelier of the ČSAV

Pl. XII

1. Six-way valve for gas chromatographic analysis, firm Carlo Erba, Milano, catalogue no. 0850.33312.
2. Six-way valve JC for gas-chromatographic analysis. Product of Laboratory apparatuses, Prague.
3. Six-way valve ND 25 for gas-chromatographic analysis. Product of Laboratory apparatuses, Prague.
4. Pyrolysis vessels of various sizes (Simax glass). Photos by A. Dubanský

Pl. XIII

1. Various types of pyrolysis vessels; on the top, vessel with separator for condensed water, liberated from sample in the course of pyrolysis (quartz glass).
2. Gas-chromatographic pipette for dosing of small quantities of gases (Simax glass).
Photos by A. Dubanský

Pl. XIV

Auxiliary high-vacuum aggregate with MacLeod's manometer in current commercial modification (glass works Kavalier, n.e., Sázava nad Sázavou). Photo by A. Dubanský

Pl. XV

Apparatus Argonometr, produced by the glass works Kavalier, n.e., Sázava nad Sázavou (exposition at the Brno fair). Photo by A. Dubanský

Pl. XVI

Apparatus Argonometr, produced by the glass works Kavalier, n.e., Sázava nad Sázavou (exposed at the laboratory instruments exhibition Labex in London).
Photo by A. Dubanský

**Определение микроколичества газов и летучих компонентов каоустобиолитов
в геохимии и горном деле**

Описаны развитые автором с сотрудниками лабораторные меторы и соответствующая аппаратурная техника для определения микроколичества газов и летучих продуктов пиролиза каоустобиолитов, изолированных из минералов и горных пород. Подлинные конструкции пиролизеров, измерительных, напускных и перекачивающих устройств для газов предназначены для целей лабораторного анализа. В комбинации объемного определения и анализов при помощи газовой хроматографии были развиты методы, удобные для определения количества и состава смесей газов в области геохимии, горного дела, геохронологии и др. Работа дополнена фотографиями аппаратур и математической оценкой объемного определения газов в отношении чувствительности и точности метода.

Přeložil A. Kříž

Technologie, geochemie, 24	Str. 103—128	— obr.	7 tab.	— příl.	Praha 1989 ISSN 0036—5300
-------------------------------	-----------------	-----------	-----------	------------	------------------------------

Geochemická charakteristika sulfidů ze severní části kutnohorského rudního revíru

Geochemical characteristic of sulfides of the northern part of the Kutná Hora ore district

Milan Kvaček¹

Předloženo 27. července 1987

1 : 50 000
13-32

*Geochemical characteristic
Sulfides
Kutná Hora ore district
Czechoslovakia*

Kvaček, M. (1989): Geochemická charakteristika sulfidů ze severní části kutnohorského rudního revíru. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 24, 103—128. Praha.

V ý t a h: V práci jsou shrnuty výsledky studia distribuce mikroelementů z některých rudních žil v s. části kutnohorského revíru. Na základě výsledků spektrálních, chemických a radiochemických analýz vybraných prvků jsou uvedeny rozmezí a průměrné hodnoty jejich obsahů v jednotlivých nerostech. V diskusi je objasněna jejich vazba a posouzen jejich ekonomický význam.

¹ Ústav nerostných surovin, Vítězná 425, 284 03 Kutná Hora

Úvod

Geologickému a mineralogickému výzkumu polymetalické mineralizace kutnohorského rudního revíru byla věnována pozornost již od konce minulého století (K a t z e r, 1895), zejména však od padesátých let dvacátého století až do doby nejnovější. Byly zveřejněny desítky kratších i rozsáhlejších prací mnoha autorů a řada poznatků je uložena i v nepublikovaných výzkumných zprávách. Nejnovější souborné zhodnocení revíru je podáno v práci H o l u b a et al. (1982). Mnohé práce obsahují i údaje o chemismu jednotlivých minerálů, avšak většinou nepřináší kvantitativní data. Teprve v novější době se prováděl výzkum chemického složení některých vzácnějších, převážně jen mikroskopicky patrných minerálů pomocí elektronového mikroanalyzátoru. Z běžnějších sulfidů byl chemicky studován zejména sfalerit (H a k et al., 1964;

Novák - Kvaček, 1964; Hoffman - Trdlička, 1981; Holub et al., 1982), a to jak z hlediska celkového chemického složení, tak i z hlediska přítomnosti některých mikroelementů (zejména india). Studium dalších minerálů (pyritu, pyrhotinu, galenitu), které bylo prováděno v podstatně menším rozsahu, bylo také zaměřeno na sledování distribuce některých mikroelementů (Hoffman - Trdlička, 1981; Holub et al., 1982). Údajů o dalších běžných sulfidech (arzenopyritu a chalkopyritu) je zatím k dispozici jen velmi málo. Detailněji je zpracována otázka distribuce selenu v sulfidech (Kvaček, 1971).

V práci jsou shrnuty výsledky studia distribuce vybraných mikroelementů v sulfidech z některých rudních žil v severní části kutnohorského revíru. Výzkum byl proveden v Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře (dále jen ŮNS) v letech 1977—1987 a jeho nejdůležitější výsledky byly shrnuty v nepublikované zprávě (Nekvasil et al., 1981). Nové poznatky výrazně početně rozšiřují dříve zhodnocené soubory některých minerálů a doplňují je o koncentrace některých prvků, které dosud nebyly kvantitativně sledovány. Pokud jde o arzenopyrit a chalkopyrit, výzkum přinesl zcela nové údaje.

Převážnou část vzorků pro výzkum odebral autor z přístupných úseků báňských děl, prováděných těžební organizací RD závod Kutná Hora a průzkumnou organizací Geoindustria Jihlava. Jde o vzorky z Turkaňského pásma z hloubkového intervalu 3.—4. patra, ze Staročeského pásma ze 3. a 5. patra, z Grunteckého pásma ze 3. patra a z Nifelského pásma z 5. patra. Rovněž vzorky z dalších, méně významných žil byly odebrány ze 3., 5. a 6. patra. Část vzorků z Grunteckého a Hloušeckého pásma pochází z průzkumných vrtů prováděných n. p. Geoindustria Jihlava a byla pro výzkum poskytnuta pracovníky tohoto podniku (RNDr. M. Mikuš) nebo pracovníky Ústavu nerostných surovin (RNDr. V. Hoffman, RNDr. Z. Trdlička, CSc.). Několik vzorků předali též pracovníci RD Kutná Hora.

Metodika výzkumu

Monominerální frakce nerostů byly separovány pod stereomikroskopem nebo po rozdrncení získány rýžováním na misce, dělením v těžkých kapalinách nebo elektromagnetickou separací na vysokointenzitním separátoru fy Cook.

Chemismus všech studovaných vzorků byl orientačně sledován pomocí kvalitativní spektrální analýzy, aby bylo možno posoudit čistotu monominerálních frakcí. Kvantitativní spektrální analýzou byly stanoveny obsahy Ag, Bi, Cd, Co, Ga, Ge, In, Ni a Sn v sulfidech. Metoda byla vyvinuta v ŮNS M. Kolínským a O. Pauknerem. Spodní (někdy i horní) mez stano-

vitelnosti jednotlivých prvků se v průběhu výzkumu měnila. Tato skutečnost se obráží i v tabulkách analýz. Je-li spodní mez stanovitelnosti vyšší a horní mez stanovitelnosti nižší než reálné analytické výsledky daného souboru, jsou tyto hodnoty mezi stanovitelnosti uvedeny v závorce vedle reálných hodnot. V případě Ag se to týká souborů, v nichž obsahy tohoto prvku byly stanoveny jinými metodami. Spektrální analýzy provedli S. Horáček, M. Horáčková, M. Kolínský, D. Kupková a O. Paukner ze spektrální laboratoře ÚNS.

Obsahy Se stanovily spektrofotometrickou metodou s o-fenylendiami-
nem L. Vavřinová, M. Novotná, M. Konrádová, M. Trdličková a M. Brů-
žová z analytické laboratoře ÚNS. Vyšší obsahy Ag v některých vzorcích
stanovily M. Trdličková a L. Vavřinová, která rovněž stanovila polaro-
graficky obsahy Cd, In, Pb a Sn v Cu- a Zn-koncentrátech.

V části vzorků byly obsahy Ag stanoveny radiochemicky. Touto meto-
dou byly stanoveny i obsahy As a Sb v galenitu. Rozbory provedli J. Lenk
a Z. Řanda v radiochemické laboratoři ÚNS.

Obsahy Au v několika vzorcích Sb-minerálů byly stanoveny metodou
absorpční atomární spektrofotometrie. Analýzy provedla skupina ing. J.
Jílkové v laboratořích Geologického průzkumu v Brně.

Chemismus minerálů

Arzenopyrit

Podle Hoffmana a Trdličky (1981) je arzenopyrit minerálem
charakteristickým především pro rudní pásma v severní části kutnohor-
ského rudního revíru. Vyskytuje se ve dvou generacích, z nichž první,
pozorovatelná běžně makroskopicky, zcela převládá nad druhou, kterou
lze zpravidla určit až mikroskopicky. Analyzované arzenopyrity vesměs
náležejí k první generaci.

Obsahy mikroelementů v arzenopyritu jsou shrnuty v tabulce 1. Je
patrné, že obsahy Co a Ni vázaných izomorfne v krystalové mřížce arze-
nopyritu kolísají ve značně širokém rozmezí (převážná většina analyzo-
vaných vzorků má obsahy Co vyšší než obsahy Ni). Dokladem tohoto ko-
lísání je i skutečnost, že ve všech studovaných arzenopyritech ze Staro-
českého pásma byl zjištěn Co, zatímco dříve studované arzenopyrity I
z tohoto pásma se vyznačují nepřítomností kobaltu (Hoffman - Trd-
lička, 1981). Průměrné hodnoty obsahu obou prvků v arzenopyritu ze
Staročeského a Turkaňského pásma se nijak podstatně neliší (ovšem
soubor arzenopyritů z Turkaňského pásma je poměrně nízký, takže jeho
průměrné hodnoty nelze považovat za reprezentativní). Z dalších žil se

Tabulka 1

Obsahy mikroelementů v arzenopyritu (v ppm)

lokalizace	Ag		Bi	
	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí
	\bar{x}	x	\bar{x}	x
Turkaňské pásmo	6	7—>130	6	<5—320
	41 ¹⁾	44	36 ²⁾	39
Staročeské pásmo Hlavní žíla	20	20—1370 (>120)	20	<5—>1800
	280 ⁴⁾		232 ⁵⁾	200
Staročeské pásmo Benátecká žíla*	1	>200	1	<20
Gruntecké pásmo*	2	64—120	2	24—120
Nifelské pásmo*	1	44	1	48
žíly v překopu P 301*	5	22—47	5	<5—10
žíla na 6. patře*	1	680	1	>2000
stará haldička v Šipší*	1	240	1	14

\bar{x} — aritmetický průměr, x — medián

1) při výpočtu byly vypuštěny 2 hodnoty nad horní mezí stanovitelnosti

2) při výpočtu byla vypuštěna odlehlá hodnota 320 ppm

3) při výpočtu byla vypuštěna 1 hodnota nad horní mezí stanovitelnosti

verní části kutnohorského revíru bylo analyzováno jen několik vzorků, jejichž obsahy Co a Ni vcelku nevybočují z rozmezí zjištěného na Staročeském a Turkaňském pásmu (v jednom vzorku z Grunteckého pásma byl zjištěn nejvyšší obsah Co — 1 800 ppm). Arzenopyrit je zřejmě hlavním nositelem Co i Ni v s. části kutnohorského revíru.

V krystalové mřížce arzenopyritu je rovněž vázán izomorfně Se, zastupující síru. Jeho obsahy jsou velmi nízké a jen zřídka přesahují jednotky ppm. Tato skutečnost byla zjištěna již dřívějším výzkumem (Kvaček, 1971). Velmi nízké obsahy Se jsou pro většinu našich polymetalických ložisek různých genetických typů charakteristické.

Arzenopyrit ze Staročeského pásma je charakterizován výrazně zvýšenými obsahy Ag (viz tab. 1). Průměrné obsahy Ag v arzenopyritu ze Staročeského pásma jsou řádově vyšší než v arzenopyritu z Turkaňské-

Tabulka 1

Co		Ni		Se		Sn	
počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí
\bar{x}	x	\bar{x}	x	\bar{x}	x	\bar{x}	x
6	<5—710	6	<7—180	6	<4—10	6	14—>3400
230	108	70	60	5	5	390	340 ⁵⁾
20	28—1700	20	<6—330	19	<4—15	20	27—1800 (<30)
318	175	58	20	7	6	112 ⁶⁾	135
1	91	1	<20	1	10	1	320
2	210—1800	2	51—790			1	<30
1	250	1	20	1	4	1	310
5	16—120	5	<5—22			5	17—150
1	38	1	<30	1	22		
1	240	1	27			1	16

⁴⁾ při výpočtu byly vypuštěny 3 hodnoty nad horní mezí stanovitelnosti

⁵⁾ při výpočtu byly vypuštěny 2 hodnoty nad horní mezí stanovitelnosti

⁶⁾ při výpočtu bylo vypuštěno 5 odlehlých nejvyšších hodnot

* pro malý počet analyzovaných vzorků nebyly průměrné hodnoty určeny

ho pásma. Přitom i arzenopyrity z Turkaňského pásma jsou výrazně obohaceny stříbrem ve srovnání s arzenopyrity z jiných výskytů různého genetického typu v Českém masívu. Jak ukázal autorův výzkum (K v a - č e k et al., 1987), pohybují se obsahy Ag v arzenopyritech z Českého masívu v jednotkách až nižších desítkách ppm. Způsob vazby Ag v arzenopyritu nelze jednoznačně posoudit. Při mineragrafičtém studiu byly samostatné Ag-nerosty, které byly předmětem tohoto výzkumu, ve studovaných vzorcích v kutnohorském revíru pozorovány jen zřídka, a to pouze v nepatrných inkluzích. Totéž lze říci o galenitu, který obsahuje poněkud vyšší koncentrace (viz dále). Vzhledem k tomu, že kvalitativní spektrální analýzy studovaných arzenopyritů vykazaly převážně stopové až setinové obsahy Pb, je zřejmé, že případné nepatrné heterogenní příměsi galenitu nemohly výrazněji ovlivnit obsahy Ag v arzenopyritu. Jako

nejpravděpodobnější se tudíž jeví vazba stříbra na submikroskopické inkluze Ag-nerostů.

Pro arzenopyrit ze Staročeského pásma (Hlavní žíla) jsou rovněž charakteristické zvýšené obsahy Bi. Průměrné obsahy Bi v arzenopyritu z Hlavní žíly Staročeského pásma a z Turkaňského pásma se od sebe řádově odlišují (viz tab. 1). Přitom na obou pásmech jsou hodnoty \bar{x} a x navzájem velmi blízké, takže průměrné obsahy dobře charakterizují příslušné soubory. Obsahy Bi v arzenopyritu kolísají ve větším rozmezí, než je tomu u Ag, zejména na Staročeském pásmu. Velmi nízké obsahy Bi mají arzenopyrity z menších žil v překopu P 301.

Rovněž způsob vazby Bi v arzenopyritu nelze jednoznačně interpretovat. Z ložiska byly zatím popsány dva nerosty Bi — častěji se vyskytující ryzí bismut a vzácný nerost podobný matilditu (Hoffman - Trdlička, 1981). Ryzí bismut byl pozorován jen v malé části nábrusů studovaných vzorků a nerost podobný matilditu nebyl vůbec zjištěn. Nutno podotknout, že některé arzenopyrity z jiných výskytů v Českém masívu mají zvýšené obsahy Bi (vzorky z Kašperských Hor, Újezdce u Bělčic, Špindlerova Mlýna a Vejprt stovky ppm, z Horního Babákova 2 000 ppm — Kvaček et al., 1987). Přitom např. z Horního Babákova není žádný Bi-minerál v literatuře uváděn a ani v nábrusech příslušného vzorku nebyl pozorován. Badalov - Povarennych (1967) uvádějí Bi jako izomorfní příměs arzenopyritu. Tento způsob vazby se jeví pro kutnohorský arzenopyrit jako nejpravděpodobnější.

Také v obsazích Sn v arzenopyritu je patrný výrazný rozdíl mezi Hlavní žílou Staročeského pásma a Turkaňským pásmem. Tento prvek je v arzenopyritu z Turkaňského pásma obsažen ve zřetelně vyšších koncentracích (srovnej průměrné hodnoty v tab. 1). Sn je v arzenopyritu pravděpodobně z největší části vázán na heterogenní příměsi Sn-minerálů (zejména staninu, který většinou značně převládá nad kasiteritem), které byly pozorovány téměř ve všech nábrusech studovaných vzorků. Tomuto předpokladu nasvědčuje i skutečnost, že stopové až setinové obsahy Sn byly podle autorova zjištění prokázány v arzenopyritech z Českého masívu jen ojediněle.

V několika vzorcích byly zjištěny i setinové obsahy Cd a tisícinové obsahy In (v ‰). Oba prvky jsou vázány evidentně na heterogenní příměs sfaleritu (kvalitativní spektrální analýzy v nich prokázaly zvýšené obsahy Zn).

Tabulka 2
Obsah mikroelementů v galenitu (v ppm)

lokalizace	Ag		Bi		Se		Sn		jiné	
	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí
Turkaňské pásmo	2	1600—2000			4	<4—31			1 1	Sb 2300 As 4100
Staroňské pásmo Hlavní žíla	3	1400—1700 [>200]	3	33—2400	3	18—27	3	210—480		
Rejzské pásmo	2	3900—6500			2	8—10				
žíly v překopu P 301	5	1100—2100 [>200]	5	19—620	3	12—20	5	460—990	5	Cd <100— 160
Nířecké pásmo	1	2500			1	21				
Gruntecké pásmo	1	1300			1	20				
žíla na 6. patře	1	2400			1	30				
stará haldička v Šipší	1	5600							1 1	Sb 3100 As 380

Galenit

Je v s. části kutnohorského rudního revíru podstatně méně zastoupen než ostatní běžné sulfidy. Proto byly studovány jen málo početné soubory, které neumožnily určit průměrné hodnoty (viz tab. 2).

Je patrné, že obsahy Ag kolísají řádově v tisících ppm a jsou vcelku srovnatelné s obsahy tohoto prvku uváděnými Hoffmannem a Trdličkou (1981) v kutnohorském galenitu. Část zjištěného stříbra je zřejmě vázána na heterogenní příměs samostatných minerálů Ag, které s galenitem často intimně srůstají a tvoří v něm inkluze. Nižší obsahy Ag jsou však nepochybně vázány v krystalové mřížce galenitu (snad ve formě izostrukturálních sloučenin AgBiS_2 nebo AgSbS_2 , jak uvádí řada autorů). Stejný způsob vazby lze předpokládat i v případě Bi a Sb, jejichž obsahy však byly stanoveny jen v menším počtu vzorků. Obsahy Se jakožto izomorfně vázaného prvku v galenitu kolísají v rozmezí $<4-31$ ppm, což odpovídá již dříve získaným poznatkům autorovým (Kvaček, 1971). Ve srovnání s ostatními sulfidy má tedy galenit poměrně vyšší obsahy Se, podobně jako na většině polymetalických ložisek různých genetických typů v Českém masívu. Sn, As a Cd (jehož obsah pouze v jednom z pěti analyzovaných vzorků přesáhl spodní mez stanovitelnosti) jsou zřejmě vázány na heterogenní příměsi (stanin, kasiterit, canfieldit, arzenopyrit, sfalerit). V žádném ze studovaných vzorků galenitu nebyl kvalitativní spektrální analýzou prokázán telur (ve dvou vzorcích byla jeho přítomnost označena jako problematická).

Chalkopyrit

Je zastoupen na kutnohorských žilách ve dvou generacích (Hoffmann - Trdlička, 1981). Prvá generace se vyskytuje pouze v mikroskopické formě (zrníčka max. 0,00X mm velká ve sfaleritu). Pro studium mikrochemismu byl tedy k dispozici pouze mladší chalkopyrit II, který se vyskytuje i v makroskopické podobě, zejména na Staročeském pásmu, odkud pochází naprostá většina studovaných vzorků.

Výsledky studia mikrochemismu chalkopyritu jsou shrnuty v tabulce 3. Za prvky vázané izomorfně v krystalové mřížce chalkopyritu je možné považovat především In a Se.

Obsahy In ve všech studovaných chalkopyritech jsou vyšší, než je spodní mez stanovitelnosti tohoto prvku. Kolísají převážně ve stovkách ppm; jen ve čtyřech vzorcích byly zjištěny řádově desítky ppm In. Ve dvou vzorcích byly zjištěny značně vysoké obsahy 1 600 a 1 900 ppm In. Poměrně malý rozdíl průměrných hodnot \bar{x} a x ukazuje, že dobře charakterizují celý soubor.

Tabulka 3

Obsahy mikroelementů v chalkopyritu (v ppm)

prvek	Staročeské pásmo						Žíla v překopu P 301	
	Hlavní žíla				Benátecká žíla*		počet vz.	rozmezí
	počet vz.	rozmezí	\bar{x}	x	počet vz.	rozmezí		
Ag	25	180—2500 { >200}	834 ¹⁾	1 000	1	>170	1	430
Bi	25	<9—2100	308	64	1	250	1	<9
Cd	22	70—210 { <80}	— ²⁾	— ²⁾	1	<84	1	<90
Co	22	<8—58	— ³⁾	— ³⁾	1	<25	1	<9
In	25	28—1900	270 ⁴⁾	340	1	520	1	550
Ni	22	<6—19	— ⁵⁾	— ⁵⁾	1	<8	1	<9
Se	17	4—12	— ⁶⁾	— ⁶⁾	1	12		
Sn	25	530—6700 { >4300}	3 855	5 300	1	>4 200	1	4 800

 \bar{x} — aritmetický průměr, x — medián

1) při výpočtu bylo vypuštěno 8 hodnot nad horní mezí stanovitelnosti

2) ve 12 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

3) v 19 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

4) při výpočtu byly vypuštěny 2 nejvyšší odlehle hodnoty

5) ve 20 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

6) v 9 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

Vzorek s nejvyšším obsahem 1 900 ppm In byl podroben dalšímu detailnímu analytickému výzkumu. Ze dvou nově samostatně separovaných monominerálních frakcí bylo vždy analyzováno pět navážek; získané výsledky se pohybovaly v rozmezí 270—600 ppm (\bar{x} = 410 ppm) a 220—690 ppm (\bar{x} = 460 ppm). To dokumentuje značně nerovnoměrnou distribuci In v prostorově velmi blízkých agregátech chalkopyritu. Vysoký obsah Sn (nad horní mezí stanovitelnosti) v tomto i některých dalších chalkopyritech s výrazněji zvýšenými obsahy In naznačuje, že by eventuálně část přítomného india mohla být vázána na stanin. Tomuto předpokladu nasvědčuje skutečnost, že vzorky chalkopyritu s nejnižšími obsahy In (řádově desítkami ppm) mají rovněž nejnižší obsahy Sn (pod 2 000 ppm). V poslední době byl popsán nový minerál ze skupiny staninu petrukit $(\text{Cu,Fe,Zn})_3(\text{Sn,In})\text{S}_4$ (Kissin - Owens, 1987). Elektronová mikroanalýza však přítomnost In v obsahu nad spodní mezí stanovitelnosti neprokázala (Hoffman - Trdlička, 1981). Z výsledku studia vyplývá, že chalkopyrit je v severní části kutnohorského revíru vedle hlavního nositele sfaleritu (a staninu?) významným koncentrátorem In, který má v průměru zhruba poloviční obsahy tohoto mikroelementu než sfalerit (viz níže).

Pro srovnání je možné uvést, že mírně zvýšené obsahy In má i chalkopyrit ze stratiformního Cu-ložiska Tisová u Kraslic. Podle Babčana et al. (1967) tyto obsahy kolísají v rozmezí 30–250 ppm (v průměru 195 ppm). Autor nově studoval soubor 14 chalkopyritů z Tisové a zjistil obsahy v rozmezí 60–240 ppm (průměr 110 ppm). Zvýšený obsah 400 ppm In byl autorem zjištěn i ve staninu z Sn-W-ložiska Krásno ve Slavkovském lese.

Dalším izomorfně vázaným mikroelementem v chalkopyritu je selen. Je přítomen ve velmi nízkých obsazích (v polovině vzorků < 4 ppm, max. 12 ppm).

Tabulka 4

Obsahy mikroelementů v koncentrátech z Hlavní žíly Staročeského pásma (v ppm)

prvek	Cu-koncentrát (12 vzorků)	Zn-koncentrát (3 vzorky)
	rozmezí	rozmezí
Ag	1 000–1 300 (> 170)	1 300–2 000
Bi	520–1 500	400–500
Cd	86–730	1 700–2 500
Co	27–98	33–69
In	240–540	310–440
Ni	< 25–51	14–19
Se	< 4–39	< 4–4
Sn	24 400–34 300	12 400–20 000

Obsahy Co a Ni v chalkopyritu jsou velmi nízké, ve většině vzorků pod spodní mezí stanovitelnosti. Badalov a Povarenných (1967) řadí oba prvky k izomorfním příměsím chalkopyritu. Ojedinele se vyskytující mírně zvýšené koncentrace Co mohou být snad vázány na heterogenní příměs arzenopyritu.

Významně zvýšené jsou obsahy Ag v chalkopyritu. Jak je patrné z tabulky 3, průměrné hodnoty (\bar{x} a x) jsou poměrně blízké a dobře charakterizují studovaný soubor z Hlavní žíly Staročeského pásma. Ve srovnání s dalšími běžnými sulfidy je chalkopyrit významným koncentrátorem Ag. Část Ag je pravděpodobně vázána izomorfně v krystalové mřížce chalkopyritu (tento způsob vazby uvádějí Badalov - Povarenných, 1967, i Fleischer, 1955). Nelze vyloučit, že část Ag je vázána na heterogenní příměs. (Podle M. Fleischera však může izomorfně vázaný obsah Ag v chalkopyritu činit až 2 300 ppm!)

Obsahy Bi kolísají ve značně širokém rozmezí. Vzhledem k tomu, že v nábrusech studovaných vzorků byly Bi-minerály pozorovány jen zcela ojediněle, je nutné uvažovat nejspíše o vazbě na jejich submikroskopické inkluze.

Obsahy Cd ve většině vzorků nedosáhly spodní meze stanovitelnosti. Badalov a Povarennych (l.c.) sice i tento prvek řadí mezi izomorfní příměsi chalkopyritu, avšak ve studovaných chalkopyritech je nejspíše převážně vázán na heterogenní příměs sfaleritu.

Vysoké obsahy Sn jsou zřejmě vázány z největší části na heterogenní příměsi (stanin, kasiterit).

Chemismus chalkopyritu se obráží ve složení Cu-koncentrátů, získaných technologickými pokusy z rudniny z Hlavní žíly Staročeského pásma na 5. patře. Distribuce mikroelementů je uvedena v tab. 4. Je patrné, že Ag a In představují v těchto koncentrátech ekonomicky významné komponenty. Detailnější zhodnocení chemismu technologických produktů úpravy autor provedl ve výzkumných zprávách (Kvaček, 1978, 1979).

Pyrrhotin

Je charakteristickým minerálem rudních pásem v s. části kutnohorského revíru. Údaje o obsazích některých mikroelementů v pyrrhotinu přinášejí Hoffman a Trdlička (1981). Autorovým výzkumem byl studovaný soubor pyrrhotinů rozšířen zejména o vzorky z Hlavní žíly Staročeského pásma, z Grunteckého pásma a také o některé sledované mikroelementy (Bi, Se, Sn).

Distribuce mikroelementů v pyrrhotinu je shrnuta v tabulce 5. Obsahy Co a Ni, vázaných izomorfně v krystalové mřížce pyrrhotinu, jsou velmi nízké, převážně pod spodní mezí stanovitelnosti, což je v souladu s poznatky Hoffmana a Trdličky (1981). Také selen, vázaný izomorfně v krystalové mřížce pyrrhotinu, je přítomen ve velmi nízkých obsazích (převážně v jednotkách ppm, často pod spodní mezí stanovitelnosti). Tato skutečnost byla prokázána již dřívějším autorovým výzkumem (Kvaček, 1971).

Obsahy Ag jsou výrazně nižší než v arzenopyritu a chalkopyritu, přičemž v pyrrhotinu z Hlavní žíly Staročeského pásma jsou zřetelně vyšší než v pyrrhotinu z Turkaňského pásma (viz tab. 5). Mezi středními hodnotami (\bar{x} a x) obsahu Ag v pyrrhotinu ze Staročeského pásma je poměrně velký rozdíl; hodnotu x je však možno považovat za hodnověrnější. Vůči chalkopyritu a arzenopyritu je pyrrhotin méně efektivním koncentrátorem Ag. Fleischer (1955) uvádí jako maximální izomorfně vázaný obsah Ag v pyrrhotinu 100 ppm. Lze tedy předpokládat, že vyšší

Tabulka 5
Obsahy mikroelementů v pyrhotinu (v ppm)

lokalizace	Ag		Bi	
	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí
	\bar{x}	x	\bar{x}	x
Turkaňské pásmo	10	5—250	10	<30—680
	23 ¹⁾	21	55 ²⁾	67
Staročeské pásmo Hlavní žíla	31	3—1130 (>170)	31	<6—>2500
	149 ⁷⁾	66	514 ⁴⁾	170
Staročeské pásmo Benátecká žíla*	2	20—170	2	150—240
Gruntecké pásmo*	2	37—256	2	35—74
Nifelské pásmo a žíly v okolí*	3	9—17	3	26—120 (<30)
žíla v překopu P 301*	1	80	1	180
zrudnění v minetě*	1	16	1	17

\bar{x} — aritmetický průměr, x — medián

1) při výpočtu byly vypuštěny 2 nejvyšší odlehlé hodnoty

2) při výpočtu byla vypuštěna nejvyšší odlehlá hodnota

3) ve všech vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

4) při výpočtu byly vypuštěny 2 hodnoty nad horní mezí stanovitelnosti

obsahy Ag v tomto sulfidu jsou vázány na heterogenní příměsi, většinou však patrně submikroskopických dimenzí, neboť nerosty Ag byly v nábrusech studovaných vzorků pozorovány poměrně zřídka.

Pyrhotin z Turkaňského pásma se liší od pyrhotinu z Hlavní žíly Staročeského pásma rovněž výrazně vyššími obsahy Bi a Sn. Obsahy Sn jsou zřejmě vázány na heterogenní příměsi staninu a kasiteritu. Stejný způsob vazby je možné předpokládat u Bi (ze stejných důvodů jako u Ag patrně také v podobě submikroskopických inkluzí). Na heterogenní příměs sfaleritu jsou vázány i poměrně nízké obsahy Cd (max. 280 ppm), které byly zjištěny v několika vzorcích pyrhotinu.

V tabulce 5 jsou rovněž uvedeny výsledky analýzy pyrhotinu z žilky pronikající lamprofyrem (minetou) v prostoru Benátecké žíly na 5. patře.

Tabulka 5

Co		Ni		Se		Sn	
počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí
\bar{x}	x	\bar{x}	x	\bar{x}	x	\bar{x}	x
10	<9—<30	10	<9—87	10	<4—7	10	160—2100
— ³⁾	— ³⁾	28	13	5	6	704	185
31	<9—70	31	<9—60	31	<4—10	31	<30—6200
— ⁵⁾	— ⁵⁾	— ⁶⁾	— ⁶⁾	4	4	1457	910
2	<30—48	2	<30	2	7—8	2	85—2600
2	<30	2	39—61			2	62—530
3	<30—33	3	<30—71	4	6	3	80—750
1	<8	1	30	1	<4	1	630
1	48	1	100	1	<4	1	80

⁵⁾ ve 20 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

⁶⁾ v 17 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

⁷⁾ při výpočtu bylo vypuštěno 6 hodnot nad horní mezí stanovitelnosti

* pro malý počet analyzovaných vzorků nebyly průměrné hodnoty určeny

Tento pyrrhotin asociující se sfaleritem má mírně zvýšený obsah Co a vyšší obsah Ni, podobně jako další sulfidy prostorově vázané na žíly lamprofyru (viz níže). Obsahy dalších mikroelementů (Ag, Bi, Sn) jsou nízké. Zvýšené obsahy Co a Ni je možné vysvětlit nejspíše topominerálním vlivem okolní horniny.

Pyrit

Je nejhojnějším sulfidem v kutnohorském rudním revíru. Vyskytuje se ve třech makroskopicky pozorovatelných generacích (Hoffman - Trdlička, 1981).

Tabulka 6
Obsahy mikroelementů v pyritu (v ppm)

lokalizace	Ag		Bi	
	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí
	\bar{x}	x	\bar{x}	x
Turkaňské pásmo	22	7—370	22	<7—180
	60	38	46	26
Staročeské pásmo Hlavní žíla	35	<2—860	35	<6—1400
	128	51	215	110
Staročeské pásmo Benátecká žíla*	3	17—220	3	25—290
Gruntecké pásmo	9	11—96	9	8—95 (<10)
	44	26	29	25
Nifelské pásmo a žíly v okolí*	4	5—60	4	<20—350
Žíla v překopu P 301*	1	4	1	<7
Hloušecké pásmo*	2	17—82	2	9—20
Žíla na 6. patře*				
stará haldička v Šipší*	2	37—40	2	<7
zrudnění v minetě	6	7—43	6	<6—41
	15	10	19	10
Staročeské pásmo Hlavní žíla pyrit III*	1	16	1	<20

\bar{x} — aritmetický průměr, x — medián

1) v 15 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

2) při výpočtu byla vypuštěna odlehlá hodnota 3300 ppm

3) v 18 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

4) v 7 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

5) v 5 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

Tabulka 6

Co		Ni		Se		Sn	
počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí
\bar{x}	x	\bar{x}	x	\bar{x}	x	\bar{x}	x
22	<7—53	22	<7—220	22	<4—9	22	<14—3300
—1)	—1)	53	24	4	4	268 ²⁾	250
35	<7—240	35	<7—270	30	<4—8	35	<13—3600
—3)	—3)	44	11	5	4	620	300
3	<10—43	3	<10	3	4—7	3	370—650
9	<10—120	9	<10—430	10	<4—12	9	<30—480
—4)	—4)	—5)	—5)	—6)	16	122	30
4	<20—41	4	<20—58	5	<4—10	4	<20—310
1	19	1	53	1	5	1	23
2	10	2	<10—10	2	<4—6	2	20—30
				1	4		
2	90—100	2	80—170	1	6	2	<7—27
6	220—> 2000	6	410—> 2100	3	<4—12	6	29—250
444 ⁷⁾	475	670 ⁸⁾	535			114	72
1	<20	1	<20	1	4	1	<20

6) nelze vypočítat, jelikož v souboru jsou 4 obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti a 1 odlehlá hodnota

7) při výpočtu byla vypuštěna 1 hodnota nad horní mezí stanovitelnosti

8) při výpočtu byly vypuštěny 2 hodnoty nad horní mezí stanovitelnosti

* pro malý počet analyzovaných vzorků nebyly průměrné hodnoty určeny

Naprostá většina analyzovaných vzorků pyritu náleží nejstarší generaci (pyrit I), přičemž nelze vyloučit, že některé vzorky mohou obsahovat malou příměs pyritu II, popř. i markazitu I, které vznikly hypogenní disulfidizací pyrhotinu. Tuto příměs nebylo možno běžnými separačními metodami oddělit.

Studiem pyritu se zabývali podrobně Hoffman a Trdlička (1981), kteří zhodnotili rozsáhlý soubor analýz tohoto minerálu, zejména vzorků z Turkaňského pásma. Autorův výzkum jejich poznatky doplňuje zejména o výsledky analýz pyritu z Grunteckého pásma a rozsáhlého souboru z Hlavní žíly Staročeského pásma, přičemž věnuje pozornost i některým dalším mikroelementům, jež výše uvedení autoři nesledovali.

Obsahy mikroelementů v pyritu jsou shrnuty v tabulce 6. Za prvky vázané izomorfně v krystalové mřížce pyritu jsou všeobecně považovány Co, Ni a Se. Pyrit (pokud nebude uvedeno jinak, jde vesměs o pyrit I) z Turkaňského pásma se vyznačuje nízkými obsahy Co (většinou pod spodní mezí stanovitelnosti) a poněkud vyššími obsahy Ni (v několika vzorcích nižší stovky ppm). Obsahy Co v pyritu z Hlavní žíly Staročeského pásma jsou zřetelně vyšší (nejvyšší obsah 240 ppm Co je však ovlivněn heterogenní příměsí arzenopyritu, jak vyplývá z výsledku kvalitativní spektrální analýzy, která vykazala řádové procenta As). Obsahy Ni v pyritu z obou pásem jsou srovnatelné. Velmi nízké obsahy obou mikroelementů vykázal pyrit z Grunteckého pásma a dalších žil (nepočtené soubory z těchto částí kutnohorského revíru nejsou ovšem dostatečně reprezentativní). Poznatky o distribuci obou prvků v pyritu se vcelku shodují s výsledky, které získali Hoffman a Trdlička (1981).

Velmi nízké (převážně jednotky ppm) jsou i obsahy Se v pyritu ze všech studovaných žil, což bylo konstatováno již dříve (Kvaček, 1971).

Obsahy Ag (obdobně jako u jiných sulfidů nejvyšší ve vzorcích z Hlavní žíly Staročeského pásma) jsou obecně nižší než v arzenopyritu a chalkopyritu. Průměrné hodnoty (\bar{x} a x) jsou poměrně blízké u pyritu z Turkaňského a Grunteckého pásma, větší rozdíl je patrný u pyritu z Hlavní žíly Staročeského pásma. Pokud jde o obsahy Ag v pyritu z tohoto pásma, existují největší rozdíly mezi poznatky autora článku a dřívějšími údaji Hoffmana a Trdličky (1981), kteří uvádějí nižší hodnoty. Jelikož Fleischer (1955) jako maximální izomorfně vázaný obsah Ag v pyritu uvádí 200 ppm, je nutné předpokládat, že vyšší obsahy tohoto prvku jsou patrně vázány na submikroskopické a řídkěji i mikroskopicky patrné inkluze Ag-nerostů.

Pokud jde o Bi, nejširší rozmezí obsahů bylo zjištěno u pyritu z Hlavní žíly Staročeského pásma, který má také nejvyšší průměrné koncentrace

tohoto mikroelementu. V pyritech z ostatních studovaných žil, jsou obsahy Bi v průměru nižší a kolísají v užším rozmezí. Vzhledem k tomu, že Fleischer (1955) uvádí jako maximální obsah izomorfně vázaný v pyritu 100 ppm Bi, je nutné předpokládat, že vyšší obsahy tohoto prvku jsou vázány na heterogenní příměsi Bi-nerostů (patrně převážně v podobě submikroskopických inkluzí).

Distribuce Sn, vázaného na heterogenní příměsi Sn-minerálů, je z hlediska značného rozpětí i středních hodnot vcelku obdobná v pyritu z Turkaňského pásma a v pyritu z Hlavní žíly Staročeského pásma; v pyritu z ostatních sledovaných žil jsou jeho obsahy nižší a kolísají v užším rozmezí. V několika vzorcích pyritu z Turkaňského pásma byly zjištěny nízké obsahy Cd v rozmezí 140—200 ppm, které jsou vázány na heterogenní příměs sfaleritu.

Jediný analyzovaný vzorek pyritu III z Hlavní žíly Staročeského pásma vykázal pouze nízké obsahy Ag (16 ppm) a Se (4 ppm); obsahy dalších sledovaných prvků nedosáhly spodní meze stanovitelnosti.

Zajímavý mikrochemismus má pyrit prostorově vázaný na žíly lamprofyru (minety) v oblasti Hlavní žíly Staročeského pásma (viz tab. 6). Vyskytuje se zde jednak na žilkách se sfaleritem (popř. i pyrotinem), jednak tvoří monominerální žilky a impregnace. Má vysoké obsahy Co (srovnatelné s jeho obsahy v arzenopyritu I) a Ni (výrazně vyšší než obsahy v arzenopyritu I). U pyritu z žilek se sfaleritem je možné uvažovat o topominerálním vlivu okolní horniny; pyrit z monominerálních žilek a impregnací by snad mohl představovat další (nejstarší?) generaci tohoto minerálu v kutnohorském revíru (má nejvyšší obsah Co a velmi vysoký obsah Ni). Obsahy Ag, Bi, Se a Sn jsou v pyritu z žil lamprofyru nízké.

Sfalerit

Je v s. části kutnohorského revíru hojně zastoupen a představuje hlavní užitkovou složku ložiska. Po geochemické stránce byl detailně studován i dalšími autory (Hak et al., 1964; Novák - Kvaček, 1964; Hoffman - Trdlíčka, 1981; Holub et al., 1982). Autor článku se zaměřil na sledování širší palety mikroelementů (kromě dříve sledovaných též Bi, Co, Ni), přičemž výrazně početně rozšířil soubor sfaleritu z Hlavní žíly Staročeského pásma a získal nové poznatky zejména o sfaleritu z Grunteckého pásma.

Výsledky studia mikrochemismu sfaleritu jsou shrnuty v tabulce 7. Do krystalové mřížky sfaleritu izomorfně vstupují Cd, Co a In.

Tabulka 7

Obsahy mikroelementů ve sfaleritu (v ppm)

lokalizace	Ag		Bi		Cd	
	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí
	\bar{x}	x	\bar{x}	x	\bar{x}	x
Turkaňské pásmo	26	5—>220	26	<8—540	26	2500—4900
	60 ¹⁾	68	16 ²⁾	16	3485	3250
Staročeské pásmo Hlavní žíla	30	9—1500 (>180)	30	6—3400 (>2600)	30	2200—5900
	265 ⁴⁾	200	86 ⁵⁾	68	3953	3850
Staročeské pásmo Benátecká žíla*	3	43—300	3	20—100 (<30)	3	3100—3800
Gruntecké pásmo*	11	9—260	11	<9—130	11	3100—5500
	104	93	31	16	4118	4100
Nifelské pásmo a žíly v okolí*	4	10—87	4	<30	4	2600—4000
Žíly v překopu P 301	15	8—480	15	<8—402	15	2400—7700
	108	53	— ¹⁰⁾	— ¹⁰⁾	3900	3800
Hloušecké pásmo*	2	39—74	2	6	2	3600—4100
zrudnění v minetě*	3	25—30	3	<9—20	3	2700—3800

\bar{x} — aritmetický průměr, x — medián

- 1) při výpočtu bylo vypuštěno 6 hodnot nad horní mezí stanovitelnosti
- 2) při výpočtu bylo vypuštěno 5 odlehlých nejvyšších hodnot
- 3) ve 22 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti
- 4) při výpočtu byly vypuštěny 2 hodnoty nad horní mezí stanovitelnosti
- 5) při výpočtu byly vypuštěny 3 nejvyšší odlehle hodnoty
- 6) ve 25 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti
- 7) ve všech vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti
- 8) v 8 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti
- 9) ve všech vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

Tabulka 7

Co		In		Ni		Se		Sn	
počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí	počet vz.	rozmezí
\bar{x}	x	\bar{x}	x	\bar{x}	x	\bar{x}	x	\bar{x}	x
26	<9—56	26	<250—1900	26	<9—23	25	<4—16	26	47—>5500
17	27	704	645	— ³⁾	— ⁵⁾	— ¹²⁾	— ¹³⁾	1081 ¹⁴⁾	1300
30	<8—82	30	130—1800 (<300)	30	<6—<30	17	<4	30	30—8700 (>5000)
— ⁶⁾	— ⁶⁾	595	600	— ⁷⁾	— ⁷⁾	— ¹⁵⁾	— ¹⁵⁾	— ¹⁶⁾	— ¹⁶⁾
3	<26—<30	3	550—620	3	<9—<30	3	<4	3	5000—>4600
11	<8—32	11	410—1100	8	<10	3	<4	11	21—7900 (>5000)
— ⁸⁾	— ⁸⁾	712	680	— ⁹⁾	— ⁹⁾			1805 ¹⁷⁾	1800
4	25—51 (<30)	4	210—1000	4	<30	4	<4—4	4	170—>4300
15	<9—46	15	<26—760	15	<6—<10	4	<4	15	9—8000 (>5000)
— ¹¹⁾	— ¹¹⁾	377	380	— ¹²⁾	— ¹²⁾			1919 ¹⁸⁾	325
2	<10	2	530—880	2	<10	1	<4	2	80—380
3	42—180	3	520—550	3	<9—20	2	<4	3	85—1400

10) v 10 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

11) v 10 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

12) ve všech vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

13) ve 21 vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

14) při výpočtu bylo vypuštěno 5 hodnot nad horní mezí stanovitelnosti

15) ve všech vzorcích byly obsahy pod spodní mezí stanovitelnosti

16) ve 12 vzorcích byly obsahy nad horní mezí stanovitelnosti

17) při výpočtu byla vypuštěna 1 hodnota nad horní mezí stanovitelnosti

18) při výpočtu byla vypuštěna 1 hodnota nad horní mezí stanovitelnosti

* pro malý počet analyzovaných vzorků nebyly průměrné hodnoty určeny

Obsahy Cd se většinou pohybují v nižších tisících ppm a jen zřídka přesahují 5 000 ppm. Rozdíly mezi koncentracemi Cd ve sfaleritu z Hlavní žíly Staročeského pásma a z Turkaňského a Grunteckého pásma jsou statisticky nevýznamné a rozpětí v jednotlivých souborech je poměrně úzké; střední hodnoty (\bar{x} a x) jsou blízké. Srovnatelné jsou i obsahy Cd ve sfaleritech z dalších sledovaných žil. Zjištěná fakta jsou v souladu s poznatky výše citovaných autorů.

Obsahy Co jsou velmi nízké, často pod spodní mezí stanovitelnosti; pouze ve sfaleritu z Turkaňského pásma jsou obsahy nad spodní mezí stanovitelnosti poněkud častější.

Obsahy In jsou převážně vysoké (stovky až více než 1 000 ppm). Pouze v několika vzorcích (4 vzorky z Turkaňského pásma, 1 vzorek z Hlavní žíly Staročeského pásma) nedosáhly jeho obsahy spodní meze stanovitelnosti, která však je vzhledem k vyšším obsahům Mn ve sfaleritu poměrně vysoká. Podle výsledku kvalitativní spektrální analýzy jsou obsahy In v těchto vzorcích nanejvýš stopové; ve dvou vzorcích z Turkaňského pásma nebyla přítomnost In prokázána. Podobné nízké obsahy In byly zjištěny v převážně většině vzorků sfaleritu z Rejzského pásma — v šesti ze sedmi analyzovaných vzorků byly obsahy In v rozmezí 30—90 ppm (H a k et al., 1964) — a ojediněle i ve sfaleritu z dříve studovaného souboru z Turkaňského pásma (N o v á k - K v a č e k, 1964). Střední hodnoty obsahu In ve sfaleritu z Turkaňského a Grunteckého pásma a z Hlavní žíly Staročeského pásma jsou blízké. Obdobné jsou obsahy In ve sfaleritech z ostatních žil. Nově provedený výzkum přinesl poznatky, jež jsou v souladu s údaji výše citovaných autorů.

Obdobně jako u jiných sulfidů, nejvyšší obsah Ag vykazuje sfalerit z Hlavní žíly Staročeského pásma, což je dobře patrné ze srovnání průměrných hodnot (viz tab. 7). Obsahy Ag ve sfaleritu z Grunteckého pásma jsou poněkud vyšší než ve sfaleritu z Turkaňského pásma. Sfalerity z dalších žil jsou zastoupeny jen málo početnými soubory, jež neumožňují hodnověrné posouzení. Podle H o f f m a n a a T r d l i č k y (1981) obsahuje sfalerit z kutnohorského revíru 20—1 880 ppm Ag, přičemž nejvyšší obsah (pokud jde o s. část revíru) byl zaznamenán ve sfaleritu z Turkaňského pásma (700 ppm) a nejnižší obsahy byly zaznamenány ve sfaleritu z Nifelského pásma. Počet analyzovaných vzorků z jednotlivých pásem citování autoři neuvádějí, takže nové poznatky s dřívějšími lze porovnat jen obtížně. Obsahy Ag ve sfaleritu jsou celkově vyšší než v pyritu a pyrhotinu (na Turkaňském pásmu také vyšší než v arzenopyritu), na Hlavní žíle Staročeského pásma však mají chalkopyrit a arzenopyrit výrazně vyšší obsahy Ag. B a d a l o v - P o v a r e n n y c h (1967) i F l e i s c h e r (1955) uvádějí Ag jako izomorfně vázaný prvek ve sfaleritu; podle M. Fleischera může maximální obsah takto vázaného stříbra

dosahovat 1 %. Vzhledem k tomu, že v nábrusech studovaných vzorků se inkluze Ag-nerostů vyskytovaly jen zcela ojediněle, lze považovat izomorfní vazbu v krystalové mřížce sfaleritu za dosti pravděpodobnou; vyšší obsahy by snad mohly být zčásti vázány na submikroskopické inkluze Ag-nerostů.

Rovněž obsahy Bi, zejména ve sfaleritu z Hlavní žíly Staročeského pásma, kolísají ve značně širokém rozmezí. Jeho průměrné obsahy ve sfaleritu z Hlavní žíly Staročeského pásma jsou výrazně vyšší než ve sfaleritu z Grunteckého a Turkaňského pásma (viz tab. 7). Obsahy Bi ve sfaleritu jsou obecně nižší než jeho obsahy v chalkopyritu, arzenopyritu, pyritu a pyrhotinu. Podle Fleischera (1955) může být ve sfaleritu izomorfně vázáno až 1 000 ppm Bi. Vyšší obsahy Bi ve sfaleritu z kutnohorského revíru mohou být vázány nejspíše převážně na submikroskopické inkluze samostatných nerostných fází, neboť ani Bi-nerosty nebyly ve většině nábrusů studovaných vzorků pozorovány.

Obsahy Sn vázaného převážně na heterogenní příměsi staninu a kassiteritu jsou v průměru dosti vysoké a kolísají v širokém rozmezí. Obdobné obsahy Sn ve sfaleritu z Turkaňského pásma byly zjištěny již dříve (Novák - Kvaček, 1964).

Sfalerit z žilek v lamprofyru (minetě) má obdobné obsahy Cd a In jako sfalerit z výše uvedených rudních pásem, nízké obsahy Ag a Bi a poněkud zvýšené obsahy Co, ovlivněné podobně jako u pyrhotinu a pyritu nejspíše topominerálně (viz tab. 7).

Kvantitativní spektrální analýzou byly v řadě vzorků sledovány i obsahy Ga a Ge, vyskytující se podle výsledků kvalitativní spektrální analýzy ve studovaných sfaleritech nanejvýš ve stopových obsazích (Ga častěji než Ge). V žádném z analyzovaných vzorků z Turkaňského a Staročeského pásma však obsah Ge nepřesáhl spodní mez stanovitelnosti (kolísající v rozmezí 16—30 ppm). Ga bylo zjištěno pouze v jednom z 22 analyzovaných vzorků sfaleritu z Turkaňského pásma (obsah 31 ppm). Poněkud vyšší obsahy Ga vykázal sfalerit z Hlavní žíly Staročeského pásma. V šestnácti z dvaceti pěti analyzovaných vzorků byly zjištěny obsahy v rozmezí 10—97 ppm Ga ($\bar{x} = 28$ ppm, $x = 13$ ppm). V jednom ze tří analyzovaných vzorků z Benátecké žíly Staročeského pásma bylo nalezeno 20 ppm Ga, čtyři z osmi analyzovaných vzorků z Grunteckého pásma vykázaly 14—68 ppm Ga, dva sfalerity z Hloušeckého pásma 20—30 ppm Ga, osm sfaleritů (z patnácti analyzovaných vzorků) z žilek v překopu P 301 17—71 ppm Ga.

V tabulce 4 je uveden mikrochemismus tří vzorků Zn-koncentrátů, získaných technologickým pokusem z rudniny z Hlavní žíly Staročeského pásma na 5. patře. Mají poměrně vysoké obsahy ekonomicky významných mikroelementů — Ag, Cd a In. Detailní vyhodnocení distribuce

mikroelementů v technologických produktech úpravy bylo podáno autorem v nepublikované zprávě (K v a č e k , 1979).

Berthierit

Vyskytuje se v křemenných žilách. Studované vzorky byly odebrány na Turkaňském pásmu v hloubkové úrovni mezi 3. a 4. patrem. Kvantitativní spektrální analýza jednoho vzorku vykazala 88 ppm Ag a 17 ppm Sn. Obsah Se v sedmi studovaných vzorcích kolísá v rozmezí $<4-26$ ppm ($\bar{x} \text{ i } x = 14$ ppm). Kvalitativní spektrální analýzou byla zjištěna ještě přítomnost As, Cd, Cu, Mn, Pb a Zn ve stopových až setinových obsazích (analyzováno osm vzorků). Ve třech vzorcích byl stanoven obsah Au, který se pohybuje v rozmezí 0,03—0,21 ppm.

Gudmundit

Vyskytuje se v asociaci s berthieritem jako akcesorická až podřadná složka žilné výplně. Kvalitativní spektrální analýza jednoho vzorku vykazala přítomnost týchž mikroelementů (kromě Cd) ve stejných řádových koncentracích jako v berthieritu. V jednom vzorku byly stanoveny 0,07 ppm Au a <4 ppm Se.

Ekonomický význam sledovaných mikroelementů

Za nejvýznamnější a pro kutnohorský revír nejvíce charakteristický prvek je nutné považovat Ag, přítomné v běžných sulfidech (arzenopyritu, chalkopyritu, pyrhotinu, pyritu a sfaleritu) často ve stovkách ppm, někdy až v obsazích nad 1 000 ppm. Nejvyšší obsahy Ag (vesměs řádově X000 ppm) vykázal poměrně málo zastoupený galenit. Nejvyšší obsahy Ag byly zjištěny v nerostech z Hlavní žíly Staročeského pásma. V této souvislosti je nutné uvést zjištění Bíl k a (1972), že rozhodujícím předmětem těžby na Hlavní žíle Staročeského pásma (a tudíž i hlavním zdrojem stříbra) byly v minulosti vždy běžné sulfidy (stříbrnosné kyzy), které naši předkové uměli ekonomicky zpracovat. Tato žíla podle citovaného autora byla v minulosti po montanistické a ekonomické stránce centrálním ložiskem Staročeského pásma, a do značné míry i celého kutnohorského revíru, a zejména mezi koncem 15. a začátkem 17. století tvořila nejvýznamnější zdroj zdejší produkce stříbrných a měděných rud. Bylo by nanejvýš žádoucí, aby při případné budoucí exploataci této

žíly byly získávány kolektivní koncentráty, a tak aby byl využit i obsah Ag v kyzech.

Jako koncentrátoři Ag vystupují běžné sulfidy na jednotlivých pásmech v tomto pořadí (podle zvyšujících se obsahů Ag):

Turkaňské pásmo: pyrhotin-pyrit, arzenopyrit-sfalerit

Staročeské pásmo: pyrit, pyrhotin-arzenopyrit, sfalerit-chalkopyrit

(Hlavní žíla)

Gruntecké pásmo: pyrit-sfalerit (pro zhodnocení arzenopyritu a pyrhotinu není dostatek podkladů).

Dalšími ekonomicky významnými mikroelementy charakteristickými pro kutnohorský revír jsou Cd (nosič sfalerit) a In (hlavní nosič sfalerit, koncentrátoři chalkopyrit a snad stanin s dosud neurčenými obsahy In).

Ekonomický význam může mít snad i Sn (zejména na Hlavní žíle Staročeského pásma), který však jako hlavní složka samostatných nerostů není mikroelementem v pravém slova smyslu.

Obsahy dalších sledovaných mikroelementů (Bi, Co, Ni) jsou nízké a nemají žádný ekonomický význam. Totéž platí o obsazích Au v sulfidech Sb-mineralizace (berthieritu a gudmunditu) z Turkaňského pásma.

Závěr

Detailním sledováním obsahů vybraných mikroelementů v hojnějších sulfidech z rudních pásem v s. části kutnohorského revíru (především Hlavní žíly Staročeského pásma, Turkaňského a Grunteckého pásma) byly rozšířeny znalosti o geochemickém charakteru kyzově polymetallického zrudnění ložiska Kutná Hora.

V práci je uvedeno rozpětí jednotlivých mikroelementů a jsou vypočteny průměrné hodnoty (\bar{x} a x). V širším rozsahu byl sledován arzenopyrit, chalkopyrit, pyrhotin, pyrit a sfalerit, v menším rozsahu galenit a orientačně berthierit a gudmundit.

Na základě dosažených výsledků je analyzován způsob vazby mikroelementů v jednotlivých sulfidech. Rovněž je zhodnocen ekonomický význam sledovaných mikroelementů.

K tisku doporučil V. Hoffman

Literatura

- Babčan, J. - Blüml, A. - Kurendová, J. - Tacl, A. (1967): The geochemistry of selenium, indium and cobalt in the deposit at Tisová u Kraslic (N-W Bohemia). — Geochemie v Československu. Sbor. prací 1. geochemické konference v Ostravě 1965. Ostrava.

- Badalov, S. T. - Povarennych, A. S. (1967): O formach vchoždenija elementov-primesej v sulfidy. — Mineral. Sbor., 21, 67—74. Lvov.
- Fleischer, M. (1955): Minor elements in some sulfide minerals. — Econ. Geol., 50, 970—1024. New Haven.
- Hak, J. - Trdlička, Z. - Litomiský, J. (1964): Chemismus sfaleritu z Rejského pásma u Kutné Hory. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 4, 37—61. Praha.
- Hoffman, V. - Trdlička, Z. (1981): Mineralogicko-chemický charakter kutnohorských rudních žil. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 17, 63—105. Praha.
- Holub, M. - Hoffman, V. - Mikuš, M. - Trdlička, Z. (1982): Polymetallická mineralizace kutnohorského revíru. — Sbor. geol. Věd, ložisk. Geol. Mineral., 23, 69—123. Praha.
- Katzer, B. (1895): Rudný obvod kutnohorský. — Rozpr. Čes. Akad. Vědy Slovesn. Umění, Tř. II, 31, 1—45. Praha.
- Kissin, S. A. - Owens, D. R. (1987): Stannite and its relatives in the light of new data. — Geol. Assoc. Canada, Mineral. Assoc. Canada. Saskatoon.
- Kvaček, M. (1971): Distribuce selenu v sulfidech Českého masívu. — MS Úst. nerost. surovin, Kutná Hora.
- Kvaček, M. (1978): Distribuce stopových prvků v Cu-koncentrátech ze Staročeského pásma v Kutné Hoře. — MS Úst. nerost. surovin. Kutná Hora.
- Kvaček, M. (1979): Distribuce stopových a vzácných prvků v rudách a produktech úpravy ze Staročeského pásma v Kutné Hoře. — MS Úst. nerost. surovin. Kutná Hora.
- Kvaček, M. - Malec, J. - Novák, F. (1987): Hloubkový metalogenetický výzkum Českého masívu. — MS Úst. nerost. surovin. Kutná Hora.
- Novák, F. - Kvaček, M. (1964): Geochemie sfaleritu z Turkaňského pásma v kutnohorském rudním obvodu. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 4, 7—35. Praha.

Geochemical characteristic of sulfides of the northern part of the Kutná Hora ore district

(Summary of the Czech text)

Milan Kvaček

Received July 27, 1987

By the detailed investigation of contents of selected microelements in sulfides of frequent occurrence in the northern part of the Kutná Hora ore district (esp. in the Hlavní žíla vein of the Staročeské pásmo zone, Turkaňské pásmo zone and Gruntecké pásmo zone) knowledge of geochemical character of polymetallic mineralization of the Kutná Hora deposit was extended.

In the paper the range of particular microelements is given and average values (\bar{x} and x) are calculated. Arsenopyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, pyrite and sphalerite were investigated more thoroughly than galenite; berthierite was investigated only orientationally. On the basis of the results the type of microelement bonding in individual sulfides is discussed.

Economic value of the investigated microelements is also discussed. Ag, present in common sulfides (i.e. arsenopyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, pyrite and sphalerite), is contained frequently in hundreds, sometimes over 1 000 ppm, and is considered to be the most important and the most characteristic element of the Kutná Hora district. The highest contents of Ag (usually X 000 ppm in order) are present in a relatively rare galenite.

Common sulfides as concentrators of Ag are present in individual zones in the following order (according to increasing contents of Ag):
Turkaňské pásmo zone: pyrrhotite-pyrite, arsenopyrite-sphalerite
Staročeské pásmo zone (Hlavní žíla vein): pyrite, pyrrhotite-arsenopyrite, sphalerite-chalcopyrite
Gruntecké pásmo zone: pyrite-sphalerite.

Cd (collector sphalerite) and In (main collector sphalerite, concentrators chalcopyrite and probably stannite) are further economically important microelements of the Kutná Hora ore district.

Přeložila H. Voljová

Explanation of tables

- Table 1. Microelement contents in arsenopyrite (in ppm).
Table 2. Microelement contents in galenite (in ppm).
Table 3. Microelement contents in chalcopyrite (in ppm).
Table 4. Microelement contents in concentrates of the Hlavní žíla vein of the Staročeské pásmo zone (in ppm).
Table 5. Microelement contents in pyrrhotite (in ppm).
Table 6. Microelement contents in pyrite (in ppm).
Table 7. Microelement contents in sphalerite (in ppm).

To all tables: \bar{x} — arithmetic mean, x — median.

Геохимическая характеристика сульфидов из северной части Кутногорского рудного района

В представленной работе подытожены результаты изучения распределения микроэлементов из некоторых рудных жил в северной части Кутногорского рудного района. На основании результатов спектральных, химических и радиохимических анализов выбранных элементов приводятся предельные и средние величины их содержания в отдельных минералах, обсуждаются их связь и экономическое значение.

Přeložil A. Kříž

Sbor. geol. věd	Technologie, geochemie, 24	Str. 129—142	4 obr.	2 tab.	— příl.	Praha 1989 ISSN 0036—5300
--------------------	-------------------------------	-----------------	-----------	-----------	------------	------------------------------

Nález nového typu zrudnění v rulách severní části kutnohorského rudního revíru

Discovery of a new ore type in the gneisses in the northern part of the Kutná Hora ore district

Miloš Mikuš¹ - Vladimír Hoffman² - Viktor Höschl³ -

- Zdeněk Trdlička²

Předloženo 15. června 1987

*Mineralization
Pyrrhotite
Pyrite
Marcasite
Chalcopyrite
Arsenopyrite
Geochemistry
Geophysics
Geology
Bohemia
Kutná Hora*

1 : 50 000
13-32

Mikuš, M. - Hoffman, V. Höschl, V. - Trdlička, Z. (1989):
Nález nového typu zrudnění v rulách severní části kutnohorského rudního
revíru. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 24, 129—142. Praha.

V ý t a h : Na severním okraji kutnohorského rudního revíru byl vrtem ověřen
v hloubce 130—150 m zdroj dříve zjištěné magnetické anomálie většího rozsa-
hu. Je tvořen tělesem dvojslídnych, místy migmatitizovaných rul, zrudněných
ponejvíce pyrrhotinem, méně pyritem, markazitem, chalkopyritem a arzenopy-
ritem. Těleso je z větší části pravděpodobně omezené tektonicky. V jeho stře-
du je elevace rozměru 300×100 m, protažená ve směru V—Z. Zrudněné ruly
se liší od rul malínské série nejen zvýšenou magnetickou susceptibilitou, ale
i geochemickým charakterem. Výrazně zvýšené jsou zejména obsahy Cu a Sn.
Zrudnění je zřejmě starší než polymetalické zrudnění na pásmech kutnohor-
ského revíru. Sulfidy tvoří ponejvíce impregnace a agregáty, protažené ve
směru foliace horniny a s ní souhlasně zvrásněné.

¹ *Geoindustria, n. p., Jihlava, pracoviště Kutná Hora, 284 04 Kutná Hora - Kaňk*

² *Ústav nerostných surovin, Vítězná 425, 284 03 Kutná Hora*

³ *Geoindustria, n. p., Přístavní 24, 174 22 Praha 7*

Úvod

V roce 1984 byl v s. části kutnohorského rudního revíru ověřen zdroj
magnetické anomálie s. od dvora Skalka. Ověření bylo provedeno v rámci

úroku vyhledávacího průzkumu „Kutnohorský revír — podloží křídý“ 150 m hlubokým svislým vrtem Sk-26.

Magnetometrická měření v této oblasti provedli Chudáček (1957), Kašpar (1958) a později Kašpar a Lomič (1960). Kašpar a Lomič zde měřili Z-váhou a v sv. části proměřovaného území zastihli kladnou anomálii pole Z_a (+250 nT). Autoři ve své zprávě interpretovali anomálii jako účinek desky, jejíž horní okraj je v hloubce 220–300 m. Vitásek (1964) reinterpretoval anomálii jako protáhlé čočkovité nebo bochníkovité těleso s hloubkou horního okraje 200–300 m.

Geologická pozice zdroje anomálie

Vrtem Sk-26 bylo zjištěno, že zdroj magnetické anomálie se nachází ve svrchních rulách malínské série kutnohorského krystalinika pod kvartétním a křídovým pokryvem. Ve vrtu byly zastíženy tyto horniny a útvary:

- 0,0–1,6 m hlíny zpočátku prachové, níže písčité (kvartér);
- 1,6–11,0 m písky jemnozrné, zčásti váte (kvartér);
- 11,0–11,9 m štěrkopísky s velikostí valounů do 5 cm (kvartér);
- 11,9–49,0 m slínovce do 24 m plastické, níže střípkovitě rozpadavé, s několika polohami pevných prachových slínovců o mocnosti decimetrové až metrové (křída - turon);
- 49,0–52,0 m rychlé střídání pískovců, jílovců a prachovců, v hloubce 49,0–49,4 m prachovec s drobnými úlomky zuhelnatělé organické hmoty (křída - cenoman);
- 52,0–54,0 m pískovce jemnozrné, místy jílovité (křída - cenoman);
- 54,0–76,0 m ruly dvojslídne, místy slabě migmatitizované, zvětralé, od 60,0 m limonitizované a chloritizované, s drobnou poruchou v hloubce 64,8–64,9 m a silně tektonicky postiženou polohou v hloubce 68,0–70,3 m. V těchto místech jsou ruly hydrotermálně alterované (se silně zvýšenými obsahy Ag a Zn) v okolí drobných limonitických žilek, původně zřejmě s mineralizací charakteru Skaleckého pásma;
- 76,0–122,0 m ruly dvojslídne, místy slabě migmatitizované se střídají s rulami migmatitizovanými až migmatity v polohách 1–8 m mocných. Metatekt se v migmatitizovaných polohách vyskytuje převážně v prouzcích, méně v nepravidelně protažených čočkách, místy i ve formě ptygmaticky zvrášených žilek. Má aplitický až pegmatoidní charakter. V hloubce 81,3–86,0 m a 104,1–104,2 m jsou v migmati-

tech s převahou metatektu makroskopicky patrné granáty.

Místy se v hornině vyskytuje pyrit ve formě povlaků na foliaci. Méně časté jsou vlasové žilky, vyplněné ponejvíce křemenem, chloritem, karbonátem a pyritem (hojnější pouze v hloubce 78,1—82,0 m kolem silně rozpukaných úseků v hloubce 81,3—82,0 m a v hloubce 92,5—93,8 m). V hloubce 113,8—115,7 m probíhá silně drčené pásmo o úklonu ca 45°, v němž převládají úlomky kaolinizovaných rul nad šedým tektonickým jílem. Úklon foliace kolísá od 10 do 40°;

122,0—138,2 m ruly dvojslídité, slabě migmatitizované (zejména ve spodní části polohy), s povlaky pyritu a pyrhotinu na foliaci. Vedle toho se pyrit společně s karbonátem, křemenem a chloritem vyskytuje i na vlasových puklinách. V hloubce 124,6 a 125,4 m jsou několik cm mocné polohy erianů. V hloubce 136,2—136,4 m, 137,3—137,9 m a 138,0—138,1 m jsou silně tektonicky porušené, s poruchami vyplněnými brekciovitou výplní se závalky křemene a shluky pyritu, ojediněle i tektonickým jílem. Úklony foliace kolísají od 10 do 45°;

138,2—150,0 m ruly dvojslídité, většinou s převahou biotitu, místy migmatitizované. Metatekt se vyskytuje ve formě nepravidelných čoček a proužků, od hloubky 145,3 m níže i ve formě pygmaticky zvrásněných žilek. Místy se v hornině vyskytují i drobná zrna skorylu a granátů, vázaná většinou na partie s hojnějším metatektem. Ruly jsou většinou křemité nebo prokřemenělé v ložních proužcích, v nichž se vyskytují i sulfidy (pyrit, pyrhotin, vzácněji i chalkopyrit). Na plochách foliace nacházíme ojediněle též povlázky bělošedého až šedého kalcitu. Povlaky křemene, karbonátu a pyritu se vzácněji nacházejí rovněž na puklinách. Jsou doprovázené slabými hydrotermálními alteracemi. Úklon foliace kolísá od 0 do 40°.

Petrografický popis rul s novým typem zrudnění z hloubky 134,0—150,0 m

K hlavním složkám rul patří zejména křemen ve formě protáhlých, usměrněných zrn v ložních polohách a agregátech, kde srůstá s živci. V partiích se zvýšeným obsahem sulfidů tvoří křemen (vedle menšího

množství slíd) prakticky jedinou hlavní složku. Živce jsou zastoupeny především plagioklasem, a to usměrněným, poměrně čerstvým, jen místy zakaleným oligoklasem až oligoklas-andezínem. V zrnitějších partiích je přítomen v menším až sporadickém množství i K-živec. K hlavním složkám patří rovněž biotit, který však místy přechází až do vedlejších složek. Tvoří drobné, silně pleochroické a usměrněné šupinky, intimně srůstající s muskovitem, koncentrované převážně ve foliačních plochách.

Vedlejší složky jsou kromě sulfidů zastoupeny muskovitem (někdy tvoří až hlavní složku), který má stejnou formu výskytu jako biotit, je jen poněkud hruběji šupinatý. Vedle toho však muskovit tvoří ve vzorku z hloubky 146,3 m (v němž je hojnější) i samostatné polohy s křemenem a hojným distenem, který se v nich vyskytuje jako krátce sloupečkovitá zrna. Lokálně byly zjištěny také silně nabohacené disten-granátické polohy (v hloubce 140,4 m).

Mezi akcesorie patří hojná, drobná zrnka zirkonu (často s pleochroickými dvůrky v biotitu), rutil (částečně jako sagenit v biotitu), drobná zrnka granátu, větší zrna apatitu a místy i ilmenit. Nehojné polohy metatektu v některých partiích jsou tvořeny zrnitějším křemenem s živci (plagioklasy i draselnými živci) a většími šupinami muskovitu a podřadnými sloupečky turmalínu.

Hydrotermální alterace rul v okolí pravých pyrit-kalcitových žilek spočívají v částečné kaolinizaci a sericitizaci až muskovitizaci živců a bauertizaci a částečné chloritizaci biotitu.

Mikroskopický popis rudních nerostů z hloubky 134,0—150,0 m

Sulfidy patří v rulách k vedlejším až akcesorickým složkám, jen místy (např. ve vzorku z hloubky 146,3 m) se jejich množství relativně zvyšuje. Tvoří především impregnace a agregáty protažené ve směru foliace horniny. Převažuje pyrhotin nad pyritem (o jediné je tomu i naopak, např. ve vzorku z hloubky 136,9 m), chalkopyrit a arzenopyrit jsou převážně akcesorické, markazit se vyskytuje jen v jednom vzorku. V hornině se uplatňují v akcesorickém množství také Ti-nerosty (ilmenit a rutil). Přehled zastoupení sulfidických minerálů ve vzorcích podává tabulka 1.

Pyrhotin tvoří v hornině alotriomorfní zrnka a drobné alotriomorfní až laločnaté agregátky, protažené zpravidla ve směru foliace. Z agregátků místy do horniny žilkovitě vybíhá. Obklopuje horninotvorné nerosty, místy srůstá s biotitem. Dále je v hornině přítomen jako neprůběžné žilky, lišty a sítivo, které jsou s horninou souhlasně zvrásněné.

Pyrit se vyskytl hlavně ve vzorcích z hloubky 136,9 m a 145,2 m jako produkt disulfidizace pyrhotinu. Obklopuje horninotvorné nerosty.

Tabulka 1

Zastoupení sulfidických minerálů v rulách ve vrtu Sk-26
z hloubky 134–150 m

minerál	hloubka [m]							
	134,3	136,9	140,4	141,4	142,5	142,9	145,2	146,3
pyrhotin	2	5	2	2	2	2	2	1
pyrit	4	3	4		4	4	2	
markazit		4					2	
chalkopyrit	4				4		4	2
arzenopyrit		4	4	5		4		4

1 — hlavní, 2 — vedlejší, 3 — podřadné, 4 — akcesorické, 5 — problematická přítomnost minerálu

Vytváří alotriomorfní zrnité agregáty s houbovitou strukturou a zřetelnou anizotropií a někdy také kostrovité útvary. Tvoří rovněž neprůběžné žilky, síťivo a vlásečnice v hornině, které sledují její foliaci a jsou částečně zvrásněné. Místy však vybíhají z agregátků žilky a probíhají horninou i napříč. V těchto žilkách se pyrit idiomorfně omezuje.

M a r k a z i t náleží rovněž k disulfidizačním produktům pyrhotinu. Jeho alotriomorfní agregáty s lištovitou nebo houbovitou strukturou obklopují horninotvorné nerosty.

C h a l k o p y r i t — jeho alotriomorfní, někdy laločnaté agregáty srůstají s pyrhotinem a horninotvornými nerosty.

A r z e n o p y r i t se vyskytuje jako idiomorfní až alotriomorfní zrnka, korodovaná místy křemenem, která srůstají s pyrhotinem, chalkopyritem a horninotvornými nerosty.

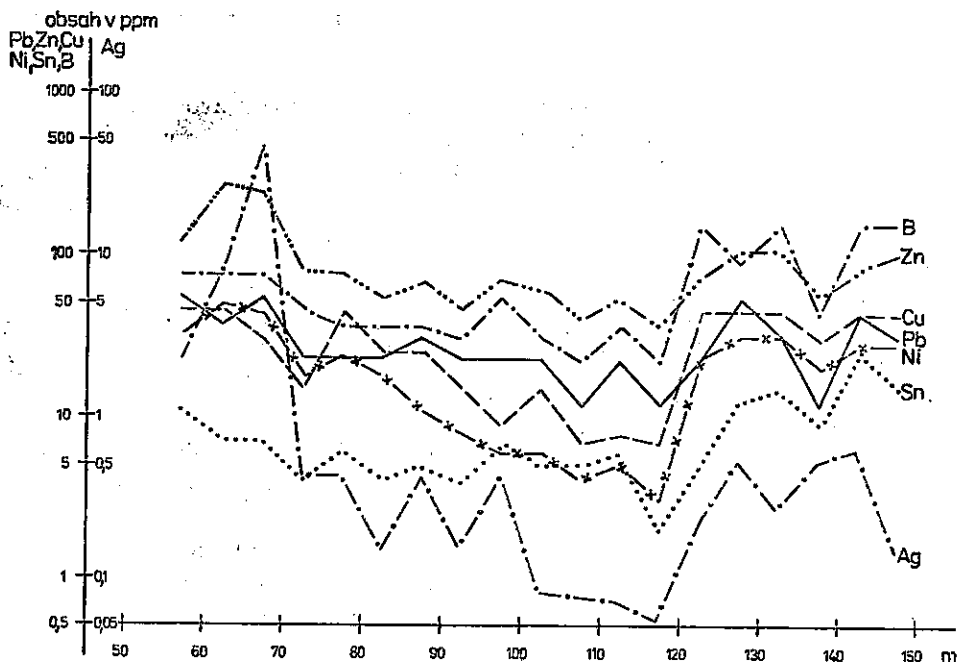
Ti-nerosty jsou zastoupené **i l m e n i t e m** a **r u t i l e m**. Patří mezi akcesorické až podřadné složky horniny a tvoří alotriomorfní zrnka, agregátky nebo i sloupečky (rutil). Ilmenit srůstá s rutilem, místy i s pyrhotinem.

Ve vzorku z hloubky 136,9 m byla zastižena příčná epigenetická žilka kalcitu a křemene s pyritem. Pyrit v žilce tvoří alotriomorfní zrnité agregáty, které se na okrajích omezují idiomorfně. Dutiny v agregátech vyplňuje kalcit, který pyrit i křemen obklopuje a zatlačuje. V žilce se jako vedlejší složka objevuje markazit, srůstající s pyritem nebo tvořící alotriomorfní agregáty a lištovité útvary.

Geochemická charakteristika rul

Geochemický charakter rul z vrtu Sk-26 je určen výsledky semikvantitativních spektrálních analýz vzorků hornin (obr. 1), využívanými v kut-

nohorském rudním revíru při zjišťování a klasifikaci primárních geochemických aureol polymetalického zrudnění. Při této metodice se přihlíží k litologickým rozhraním, vzorky jsou odebírány v počtu ca 10 úlomků z každého úseku o délce 5 m a pomocí „SPD-škály“ (Standard Paper Density Scale) jsou v nich sledovány relativní obsahy Ag, Pb, Zn, Cu, Ni, Co a Sn. Výsledky hodnocení prvků uvedených v tabulce 2 jsou, na rozdíl od obrázku 1, časově vyrovnány podle opakovaných stanovení kontrolní série. Všechny vzorky jsou analyzovány v jediné laboratoři (Geoindustria Jihlava). Vedle uvedených prvků jsou hodnoceny i další (např. B, Sb, Be, Bi, Mo), jejichž analýzy však nejsou časově vyrovnávány.



1. Obsahy některých prvků v horninách ve vrtu Sk-26
Hodnoty semikvantitativních spektrálních analýz [v ppm] bez časového vyrovnání jsou vyneseny do středů vzorkovaných úseků v délce 5 m. Obsahy Co jsou prakticky shodné s obsahy Ni

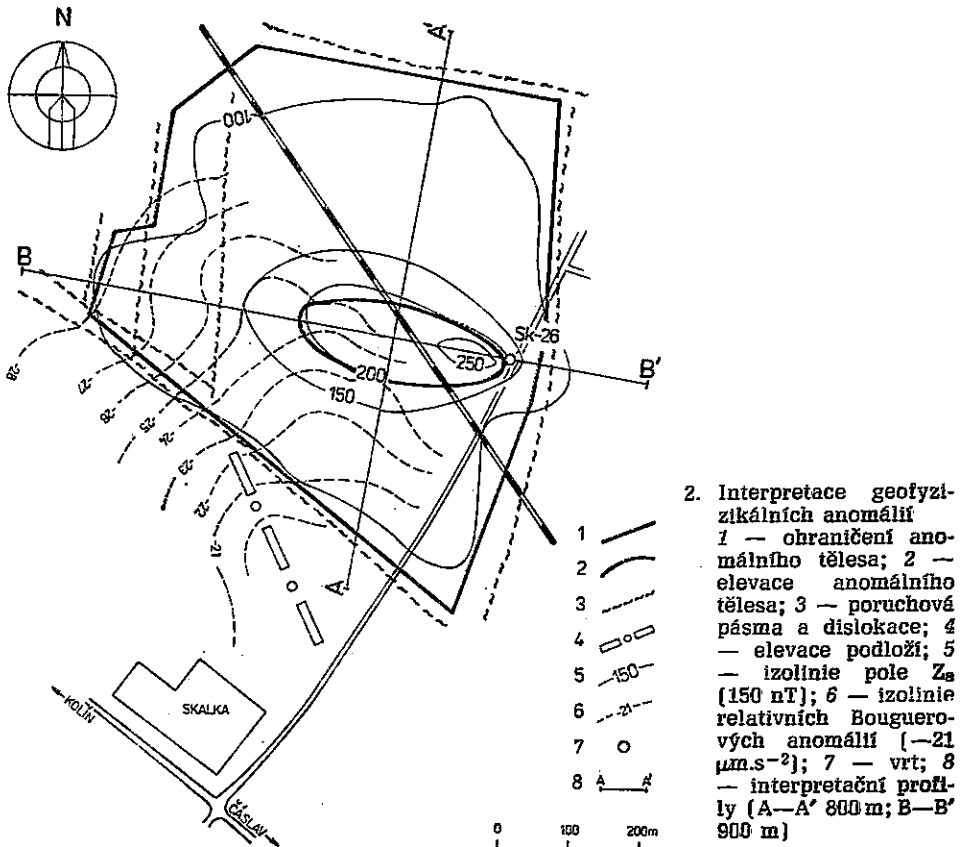
Podobně jako ke zvýšení susceptibility rul od ca 130 do 150 m (podstatnému zvýšení pak od 140 m) dochází k výraznému odlišení chemismu rul od hloubky ca 120 m, zčásti ve shodě se změnou jejich složení (menší až nepatrný podíl metatektu a větší prokřemenění v rulách ve spodní části vrtu). Porovnání dvou rozdílných úseků z vrtu Sk-26 s fónovými obsahy stejných prvků v horninách kutnohorského revíru umožňuje tabulka 2.

Tabulka 2
Fónové obsahy některých prvků [v ppm] v horninách kutnohorského krystalinika z vrtů Sk-26

	kutnohorské krystalinikum (1978)						kutnohorské krystalinikum (1986)				vrt Sk-26 (1986) malínská série	
	malínská série			šternbersko-čáslavská série			malínská série v okolí Hloušeckého pásma				[?]	
	svrchní ruly	střední migmatity	spodní ruly	pestré ruly	drobové ruly		migmatity (střední)	migmatiti- zované ruly (spodní)	ruly (spodní)	70 až 120 m	10	6
počet vzorků	47	53	55	18	19	82	98	28				
Ag	0,10	0,07	0,09	0,31	0,12	0,06	0,07	0,08	0,08	0,08	0,15	
Pb	39	32	35	71	46	37	38	33	29	44	44	
Zn	167	47	135	286	176	111	197	223	174	266	266	
Cu	48	15	50	121	92	37	80	103	108	259	259	
Ni	38	3	23	72	53	8	22	34	13	34	34	
Co	14	1	11	28	16	5	12	15	10	23	23	
Sn	17	9	11	17	12	14	23	26	18	52	52	

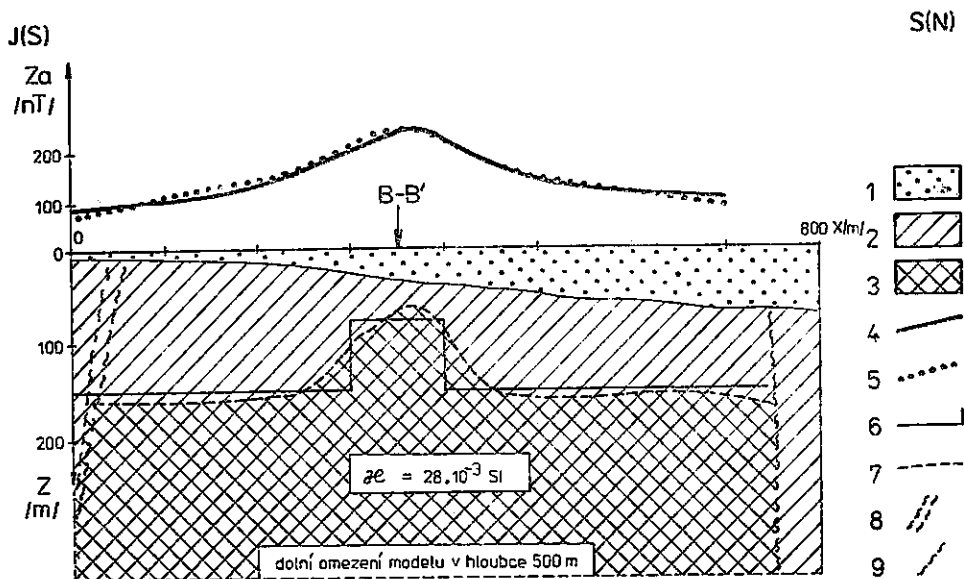
Z porovnání obsahů sledovaných prvků v horninách kutnohorského revíru a v horninách dvou úseků vrtu Sk-26 je možno učinit tyto závěry:

1. Ruly, migmatitizované ruly a migmatity ve svrchní části vrtu (70—120 m) se od rul ve spodní části vrtu (120—150 m) geochemicky dosti zřetelně liší. Nápadně zvýšený je zejména obsah B, Sn a Cu.
2. Na rozdíl od primárních geochemických aureol polymetalických žilných pásem v kutnohorském revíru nedochází u rul v hloubce 120—150 m ve vrtu Sk-26 k rozdílnému chování tzv. nadrudních (Ag, Pb, Zn) a podrudních (Ni, Co, Cu) prvků.
3. Horniny v úseku 70—120 m odpovídají obsahy sledovaných prvků horninám malínské série, a to zejména jejím vulkanogenním členům (svrchním nebo spodním rulám).
4. Ruly v úseku 120—150 m odpovídají obsahy sledovaných prvků většinou horninám šternbersko-čáslavské série (Ag, Pb, Zn, Co), zatímco obsah Ni je na úrovni fónových obsahů v rulách malínské série. Obsahy Cu a Sn v tomto úseku jsou oproti všem ostatním horninám kutnohorského revíru výrazně zvýšené.



Interpretace magnetometrické anomálie

Obrázek 2 zachycuje situaci ověřovacího vrtu Sk-26, interpretačních profilů A—A' a B—B', izolinie anomálního pole Z_a a izolinie relativních Bouguerových anomálií. Tíhové měření bylo provedeno pouze v j. části území (Höschl, 1985).



3. Geologicko-geofyzikální interpretace — profil A—A'

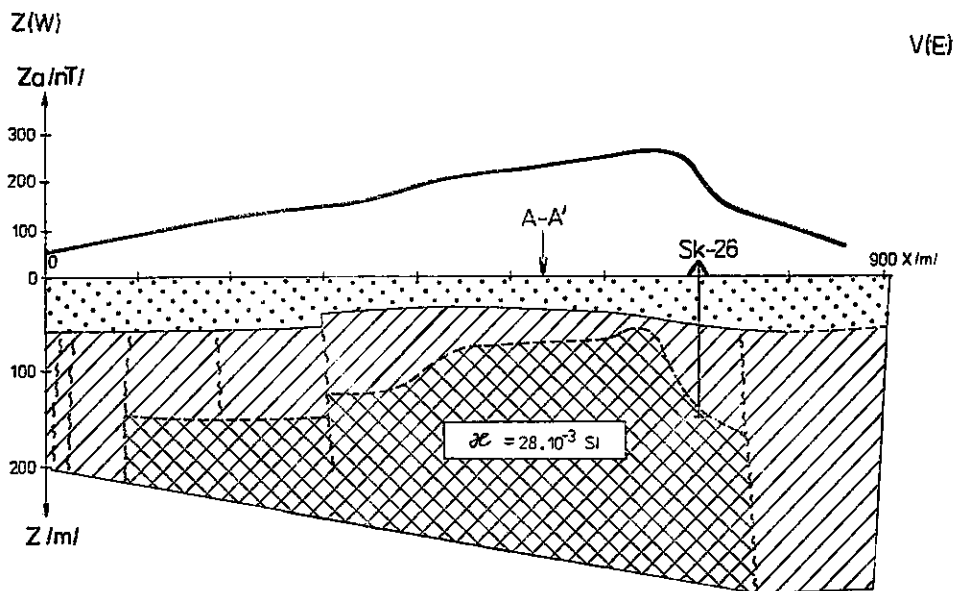
1 — pokryvné útvary (kvartér a křída); 2 — kutnohorské krystalinikum; 3 — ruly s pyrrhotinem; 4 — naměřené křivky Z_a ; 5 — účinek modelů; 6 — dvojrozměrný model tělesa; 7 — geologická interpretace; 8 — poruchové pásmo; 9 — dislokace (?)

Pro reinterpretaci magnetické anomálie Z_a jsme vybrali profil A—A', který je kolmý k protažení anomálie. Geologickou strukturu vyvolávající naměřenou anomálii jsme modelovali jako dvojrozměrné těleso, jehož tvar (v řezu x, z) je patrný z obrázku 3.

Přestože vrt Sk-26 zastihl v hloubce 140—150 m horniny s výrazně zvýšenou susceptibilitou ($\chi = 4$ až $10 \cdot 10^{-3} \text{ SI}$), bylo třeba pro výpočet zvolit susceptibilitu o řád vyšší ($\chi = 28 \cdot 10^{-3} \text{ SI}$), abychom dosáhli požadované shody mezi naměřenou a teoretickou křivkou. Kdybychom uvažovali susceptibilitu menší, muselo by těleso vystupovat téměř k povrchu (tj. prostupovat křídovými sedimenty) a to je nereálné.

Hlavní příčinou zvýšené susceptibilitu dvojslídnych rul zastižených v hloubce 140—150 m je pyrrhotin. Jeho přítomností je možno opodstatnit

vysokou susceptibilitu, kterou jsme použili pro výpočet přímé úlohy. Obrázky 3 a 4 představují idealizovanou geologickou interpretaci tělesa se zvýšenou susceptibilitou. Domníváme se, že anomálie Z_a , změřená v roce 1960 (Kašpar - Lomič, 1960), je vyvolána tělesem, jehož horní okraj je v hloubce 150–200 m s výraznou elevací protaženou ve



4. Geologicko-geofyzikální interpretace — profil B—B'
Vysvětlivky viz obrázek 3

směru V—Z. Na obrázku 2 je zobrazen i jeho plošný rozsah. Z komplexní interpretace různých geofyzikálních měření, která byla v této oblasti provedena, vyplývá, že j. a z. omezení tělesa je s největší pravděpodobností tektonické. Z použitého modelu (obr. 3) je zřejmé, že v oblasti staničení 750 m je těleso v s. části také omezeno tektonicky, nebo se prudce zanořuje do hloubky. Totéž asi platí i pro v. okraj tělesa, kde je největší gradient křivky Z_a (v místě vrtu Sk-26).

Relativně kladná jižní tíhová anomálie je projevem elevace podloží (Skalecký hřbet). Severnější kladná anomálie, která je protažena ve směru SV—JZ, je pravděpodobně projevem nevýrazné elevace podloží (tj. rozhraní křída—kutnohorské krystalinikum) a účinkem anomálního tělesa, které má zvýšenou susceptibilitu a pravděpodobně i objemovou hustotu.

Z provedení reinterpretace vyplývá, že hloubka anomálního tělesa je asi o 50 m menší, než předpokládali Kašpar a Lomič (1960) a dále Vitásek (1964).

Závěr

V severní části kutnohorského revíru, s. od dvora Skalka a z. od Hlízova, bylo pod kvartérem a křídovým pokryvem zjištěno ve vrtu Sk-26 zrudnění, které způsobuje již dříve známou magnetickou anomálii. Dvojslídňé, místy jen slabě migmatitizované ruly s převahou biotitu, většinou dosti křemité, jsou zrudněné pyrotinem, pyritem (ojedinele i markazitem), chalkopyritem a arzenopyritem. Zrudnění je ponejvíce vázáno na foliaci rul a není doprovázeno hydrotermálními alteracemi, typickými pro okolí rudních pásem a žilek variské asociace *k-pol.* Jeho vztah k této mineralizaci není prozatím zcela vyjasněn, je však zřejmě starší. V průběhu vrásnění došlo pravděpodobně k jeho částečné mobilizaci.

Zrudněné ruly se od hornin malínské série zřetelně odlišují nejen zvýšenou susceptibilitou, ale i geochemicky. Mineralogicky se zrudnění v rulách rovněž značně liší od polymetalického zrudnění na žilných pásmech kutnohorského revíru. Na Staročeském pásmu (které je spolu se Skaleckým pásmem tělesa zrudněných rul nejbližší) patří sice pyrotin i chalkopyrit mezi hlavní rudní složky, avšak oba sulfidy jsou vždy doprovázeny podstatnou přítomností pyritu, sfaleritu a arzenopyritu.

Pouze částečně (po mineralogické stránce) se zrudnění z vrtu Sk-26 podobá sulfidické asociaci, uváděné z lomu před Vrbovým mlýnem v údolí Vrchlice v její jižnější části revíru (Trdlíčka - Hoffman - Kupka, 1961). Žilky a síťivo, tvořené pyritem, pyrotinem a chalkopyritem, prostupují zejména amfibolity ve směrech žil alpské parageneze podobně jako obdobné zrudnění, uváděné z lomu Mastná bába u Řimovic a Peklo u Habrů (Novák - Drábek, 1965). Tyto minerální asociace jsou však zřejmě mladší. Zmínku o podobném typu zrudnění v kutnohorském revíru uvádějí Holub et al. (1974), kteří jemným impregnacím pyrotinu a pyritu v rulách přisuzují pravděpodobné assyntské stáří. Také Loserť (1956) se zmiňuje o starších, pneumatolytických, drobných zrnech arzenopyritu v migmatitech „malínské zóny“.

Při reinterpretaci magnetické anomálie bylo zjištěno, že elevace tělesa zrudněných rul o rozměrech ca 300×100 m, protažená ve směru V—Z, vystupuje až do hloubky 150 m (ve v. části pravděpodobně i výše) pod povrchem. Vzhledem k jejím rozměrům a charakteru minerální asociace jí bude při vyhledávacím geologickém průzkumu v s. pokračování kutnohorského revíru věnována v dalších letech nadále pozornost. Jen dalšími průzkumnými pracemi může být také řešena pozice tohoto tělesa ve vztahu ke stavbě revíru a zejména pak ve vztahu k předpokládané antiklinální struktuře, uváděné ve v. okolí revíru a k problematické (zřejmě staré) dislokaci směru SZ—JV, uváděné v některých starších pramenech na s. svazích Kaňkovských vrchů.

K tisku doporučil M. Holub

Literatura

- Holub, M. - Hoffman, V. - Trdlička, Z. - Soukup, B. - Bílek, J. (1974): Kutnohorský revír — mineralogická, geochemická, strukturní a ložisková studie. — MS Geoindustria. Praha.
- Höschl, V. (1985): Kutná Hora — podloží křídý. Závěrečná zpráva. — MS Geoindustria. Praha.
- Chudáček, S. (1957): Geofyzikální měření na lokalitě Kaňk u Kutné Hory. — MS Úst. výzk. rud. Praha.
- Kašpar, M. (1958): Magnetická měření na lokalitě Kaňk. Dílčí zpráva. — MS Úst. výzk. rud. Praha.
- Kašpar, M. - Lomič, V. (1960): Geofyzikální měření severně od Kutné Hory. Dílčí zpráva. — MS Úst. výzk. rud. Praha.
- Koutek, J. (1966): Geologie kutnohorského rudního obvodu. — Sbor. Obl. Muz. (Kutná Hora), Ř. B, 8—9. Kutná Hora.
- Losert, J. (1956): Dumortierity z pegmatitů a migmatitů v širším okolí Kutné Hory. — Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. mat. přír. Věd, 66, 1, 107—154. Praha.
- Novák, F. - Drábek, M. (1965): Mikrochemismus některých sulfidů ze širšího okolí Čáslavi a Kutné Hory. — Sbor. Obl. Muz. (Kutná Hora), Ř. B, 6, 5—36. Kutná Hora.
- Trdlička, Z. - Hoffman, V. - Kupka, F. (1961): Rudní žíly s berthieritem v jižní části kutnohorského revíru. — Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. mat. přír. Věd, 71, 3—36. Praha.
- Vitásek, J. (1964): Geofyzikální průzkum rudních ložisek. Závěrečná zpráva. — MS Úst. výzk. rud. Praha.

Discovery of a new ore type in the gneisses in the northern part of the Kutná Hora ore district

(Summary of the Czech text)

Miloš Mikuš - Vladimír Hoffman - Viktor Höschl -
- Zdeněk Trdlička

Received June 15, 1987

In the years 1957—1964, an expressive magnetic anomaly was measured and interpreted in the northern margin of the Kutná Hora ore district. In 1984, this anomaly was verified by exploratory borehole Sk-26, and in 1985, gravity measurements were accomplished in its southern part that were reinterpreted in 1986. It was discovered that the source of the anomaly is a body of gneisses mineralized by pyrrhotite and to a lesser degree also by other sulfides. The size of the orebody is approximately 600×600 m. It has the shape of a trapezoid, and it is tectonically confined for the major part. In its centre, there is an elevation of 100×300 m size, prolate in the E—W direction. In this elevation, whose eastern margin was encountered by the borehole, the gneisses mineralized with sulfides reach a depth of 150 m under the surface (in the borehole itself 134 m).

The region is covered with Quaternary and Cretaceous sediments, whose lower margin was reached by the borehole at 54 m depth. The gneisses mineralized by sulfides differ from the slightly migmatized gneisses of the Malín Series above them in both higher magnetic susceptibility and in the geochemically distinct increased contents of Cu, Sn, and other elements. Of the sulfidic minerals, in addition to pyrrhotite, also pyrite is present, and lesser amounts of marcasite, chalcopyrite and arsenopyrite. Mineralogically, the mineralization of the gneisses differs also from the polymetallic mineralization in the vein zones of the Kutná Hora ore district. It is mostly confined to the foliation of gneisses or the vicinity of concordant quartz stripes and it is not accompanied by hydrothermal alterations that are typical of the vicinity of the ore zones of the Kutná Hora ore district. The sulfidic minerals form for the major part impregnations and aggregates stretched in the direction of foliation and folded accordingly. In places, minute sulfide veinlets run from the

aggregates across the rock, which provides evidence on the partial mobilization of mineralization in the course of folding.

Přeložila H. Šilarová

Explanation of tables

Table 1. Relative abundance of sulfidic minerals in gneisses.

1 — major, 2 — subsidiary, 3 — subordinate, 4 — accessory, 5 — problematic presence of minerals.

Table 2. Background values of some elements in ppm in the rocks of the Kutná Hora crystalline complex from borehole Sk-26.

Explanation of text-figures

1. Contents of some elements in the rocks from borehole Sk-26. The values of semi-quantitative spectral analyses in ppm without time compensation are plotted into the centres of sampled portions of 5 m length. Co and Ni contents are virtually identical.
2. Interpretation of geophysical anomalies.
1 — confinement of anomalous body, 2 — elevation of anomalous body, 3 — fault zones and dislocations, 4 — elevations of the basement, 5 — isolines of field Z_a (150 nT), 6 — isolines of relative Bouguer anomalies ($-21 \mu\text{m.s}^{-2}$), 7 — borehole, 8 — interpretation profiles.
3. Geological-geophysical interpretation — profile A—A'.
1 — covering formations (Quaternary and Cretaceous), 2 — Kutná Hora crystalline complex, 3 — gneisses with pyrrhotite, 4 — measured curve Z_a , 5 — effect of models, 6 — two-dimensional model of body, 7 — geological interpretation, 8 — fault zone, 9 — dislocation (?).
4. Geological-geophysical interpretation — profile B—B'.
1—9 — the same as in fig. 3.

Находка оруденения нового типа в гнейсах северной части Кутногорского рудного района

На северной окраине Кутногорского рудного района при помощи буровой скважины открыт на глубине 130—150 м источник раньше установленной магнитной аномалии больших размеров. Он представлен телом двухслюдяных, местами мигматизированных гнейсов, оруденелых по большей части пирротином, менее затем пиритом, марказитом, халькопиритом и арсенопиритом. Упомянутое тело имеет вероятно преимущественно тектоническое ограничение. В его центре находится возвышение, занимающее вытянутую в в.-з. направлении площадь величиной в 300 X 100 м. Здешние оруденелые гнейсы отличаются от гнейсов малинской серии не только повышенным значением магнитной восприимчивости, а также геохимическим характером. Значительно повышены, в особенности, содержания меди и олова. Это оруденение, по-видимому, более раннее, чем полиметаллическое оруденение в зонах Кутногорского рудного района. Сульфиды образуют, главным образом, импрегнации и агрегаты, вытянутые в направлении листоватости породы и согласно с ней смятые в складки.

Přeložil A. Kržž

Sbor. geol. věd	Technologie, geochemie, 24	Str. 143—152	2 obr.	4 tab.	— příl.	Praha 1989 ISSN 0036—5300
--------------------	-------------------------------	-----------------	-----------	-----------	------------	------------------------------

Těžké minerály – závažný zdroj znečištění sklářských písků

Heavy minerals – a consequential source of undesirable impurities in glass sands

Ivan Prachař¹

Předloženo 20. července 1987

1 : 50 000
02-42
03-34

*Quartz sand
Heavy minerals
Chemical analysis
Bohemia*

Prachař, I. (1989): Těžké minerály — závažný zdroj znečištění sklářských písků. — Sbor. geol. věd, Technol. Geochem., 24, 143—152. Praha.

V ý t a h: Těžké minerály jsou jednou z forem nežádoucích příměsí, které znečišťují sklářské písky. Křemenné pískovce ze Střelče a ze Srní, které patří k našim nejlepším surovinám sklářských písků, obsahují v průměru 0,021 až 0,071 hmot. % těžkých minerálů. Podstatné množství těžkých minerálů je vázáno na jemnější frakce pískovců a obsahy těžkých minerálů kulminují ve frakci 0,25—0,125 mm. Těžké minerály zanášejí do suroviny nejen podstatné množství TiO₂ a oxidů železa, ale i další stopové prvky jako např. Zr, Cr, Zn, V, Sn apod. Chování vybraných prvků v závislosti na zrnitosti asociace těžkých minerálů sleduje obrázek 2.

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

Úvod

Křemenné písky a pískovce jsou stále častěji využívány jako zdroj křemenné suroviny pro sklářský průmysl. Technologický postup úpravy křemenných písků se musí vyrovnat s novými formami nežádoucích příměsí. K hlavním typům nežádoucích příměsí přítomných v křemenných píscích patří: a) ionty vázané v mřížce křemene a minerály uzavřené v křemenném zrně, b) povlaky na zrnech křemene, výplně trhlin v zrnech a jílová hmota v pórech mezi zrny křemene, c) těžké minerály a d) ostatní příměsí (živce, slídy, karbonáty a úlomky hornin).

Jedním ze závažných zdrojů znečištění sklářských písků jsou těžké minerály. „Těžkými minerály“ rozumíme široké společenství minerálů, jejichž hustota je vyšší než 2 900 kg.m⁻³ (P e t r á n e k, 1955). Předsta-

vují pozůstatky velmi odolných mafických a akcesorických minerálů původních hornin. Na sledovaných lokalitách, Střelči u Jičína a Srní u České Lípy, je asociace těžkých minerálů velmi podobná. Tvoří ji především turmalín, pseudorutil a zirkon, doprovázené podřadným množstvím rutilu, anatasu, spinelidů, staurolitu, granátu, monazitu a akcesorickým množstvím pyritu, korundu, topasu, kassiteritu a Ce-florencitu.

Z obou lokalit bylo sledováno několik typických vzorků přírodní suroviny z bílošedých, středně zrnitých poloh (ST-1, 2, 3; SN-1, 2, 4), žlutavých, středně zrnitých poloh (ST-6, 7, 8; SN-3) a z vložek konglomerátového charakteru ve středně zrnitých polohách pískovců (ST-4; SN-5). Mimo to byly odebrány vzorky bílošedých pískovců o hmotnosti přibližně 15 kg, ze kterých byly na koncentračních stolech odděleny těžké minerály k chemickým analýzám a k podrobnějšímu studiu jednotlivých těžkých minerálů. Výsledky studia těchto vzorků jsou prezentovány pod označením ST-I a SN-I.

Výsledky studia asociace těžkých minerálů

Průměrné obsahy těžkých minerálů v křemenných pískách a pískovcích, které se používají pro sklářské účely, se pohybují v rozmezí 0,05—0,20 hmot. %. Bližší údaje poskytuje následující přehled, ve kterém jsou v procentech uvedeny obsahy těžkých minerálů v pískách z nejdůležitějších evropských ložisek sklářských písků: Moll (Belgie) — 0,025—0,07, Hohenbocka (NDR) — 0,03, Weferlingen (NDR) — 0,12, Frechen (NSR)

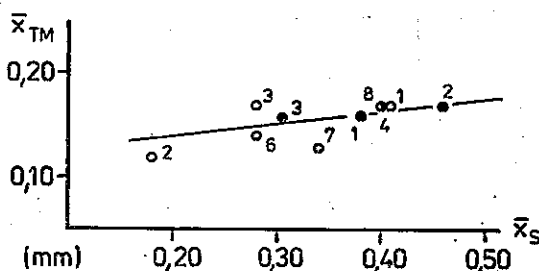
Tabulka 1

Obsahy těžkých minerálů v pískovcích ze Střelče a Srní
(převzaté údaje, v hmot. %)

autor	průměrný obsah	rozmezí hodnot
ložisko Střelč		
J. Jeřábek (1968)	0,110	0,100—0,141
F. Huml et al. (1965)	0,077	0,059—0,097
A. Nedomlel et al. (1976)	0,040	neuveveno
ložisko Srní (Provodín)		
J. Jeřábek (1968) — Provodín	0,082	0,068—0,087
— Srní	0,075	0,072—0,078
F. Huml et al. (1965) — Provodín	0,070	0,042—0,100
A. Nedomlel (1974) — (Srní-Kraví hora)		
— V/287	0,059	0,032—0,087
— V/289	0,071	0,042—0,121
J. Traxler et al. (1964) — Srní	—	0,040—0,110

— 0,08, Fontainebleau (Francie) — 0,05, Heerlen (Holandsko) — 0,054 a Biała Góra (PLR) — 0,25 (Blankenburg, 1978).

Na sledovaných lokalitách byly autory, kteří se dosud zabývali těžkými minerály, nalezeny obsahy v rozmezí 0,032—0,141 hmot. % (srov. tab. 1). Ve vzorcích studovaných v této práci byl nalezen obsah těžkých minerálů v rozmezí 0,021—0,071 hmot. % (viz tab. 2/a). Obsah těžkých minerálů v pískovcích vzrůstá od hrubších frakcí k jemnějším a kulminuje ve frakci 0,25—0,125 mm (viz tab. 2/b). V tomto rozmezí se nachází i hodnota průměrné velikosti zrna těžkých minerálů, která je na ložisku Srní rovna 0,17 mm a na ložisku Střeleč 0,15 mm. Hodnoty průměrné velikosti zrna v jednotlivých vzorcích (viz tab. 2/c) korelují se střední velikostí zrna mateřského pískovce (viz tab. 2/d; srov. obr. 1). Obsahy



1. Vztah mezi střední velikostí zrna frakce těžkých minerálů a střední velikostí zrna mateřského pískovce

Diagram byl sestaven z hodnot uvedených v tabulce 2/c—d. Čísla odpovídají označení vzorků v tabulce 2 (plně kroužky — vz. SN, prázdné — vz. ST)

těžkých minerálů přepočtené na hmotnost odpovídající frakce mateřského pískovce (viz tab. 2/e) vzrůstají směrem k jemnějším frakcím a kulminují ve frakci 0,125—0,063 mm.

Asociace těžkých minerálů z obou lokalit se skládá z turmalínu, pseudorutilu, zirkonu, rutilu, anatasu, spinelidů, staurolitu, granátu, monazitu, pyritu, kassiteritu, korundu, topasu a Ce-florencitu. Nejhojněji je mezi těžkými minerály zastoupen turmalín, pseudorutil a leukoxen. Téměř veškerý turmalín je tvořen členy dravit-skorylové řady s vyrovnaným poměrem $Fe^{2+} : Mg^{2+}$. Podřadně byly zjištěny odrůdy s podstatnou převahou skorylové nebo dravitové složky, Fe^{3+} -turmalíny, uvity a vanadem bohaté turmalíny. Turmalín zanáší do suroviny především Fe, Mg, Al a B, vanadem bohaté odrůdy navíc vanad. Pseudorutil a leukoxen jsou spolu s rutilem a anatasem hlavními nositeli titanu a částečně i železa. Ostatní minerály jsou zdrojem např. zirkonia (zirkon), cínu (kassiterit), zinku (gahnit a staurolit), chromu (chrompicotit a granát — pyrop), fosforu (monazit) a fosforu, stroncia a barya (Ce-florencit). Zastoupení jednotlivých oxidů v asociaci těžkých minerálů je uvedeno v tabulce 4,

Tabulka 2

Granulometrická charakteristika frakce těžkých minerálů z pískovců ze Střečce a Srní

vzorek frakce (mm)	ST-1	ST-2	ST-3	ST-4	ST-6	ST-7	ST-8	SN-1	SN-2	SN-3	SN-4	SN-5
	a) celkový obsah frakce těžkých minerálů v pískovcích (hmot. %)											
	0,068	0,068	0,054	0,037	0,065	0,033	0,067	0,032	0,021	0,049	0,046	0,071
	b) rozdělení těžkých minerálů do zrnitostních frakcí (hmot. %)											
0,5—0,25	15,19	—	13,96	10,57	8,52	5,02	9,87	6,47	18,86	10,98	15,07	30,48
0,25—0,125	66,71	46,79	65,26	54,63	53,85	45,52	73,21	72,27	58,10	67,39	64,84	54,98
0,125—0,063	18,10	53,21	20,78	34,81	37,64	49,46	16,92	21,26	23,04	21,63	20,09	14,53
	c) střední velikost zrna frakce těžkých minerálů (mm)											
	0,17	0,12	0,17	0,15	0,14	0,13	0,17	0,16	0,17	0,16	0,17	0,20
	d) střední velikost zrna mateřského pískovce (mm)											
	0,41	0,18	0,26	0,63	0,25	0,34	0,40	0,38	0,46	0,31	0,40	0,62
	e) obsah těžkých minerálů přepočtený na hmotnost příslušné frakce mateřského pískovce (hmot. %)											
0,5—0,25	0,027	—	0,017	0,020	0,009	0,004	0,015	0,004	0,009	0,013	0,015	0,055
0,25—0,125	0,315	0,053	0,103	0,155	0,188	0,057	0,283	0,150	0,114	0,092	0,201	0,556
0,125—0,063	0,498	0,356	0,263	0,326	1,084	0,500	0,519	0,651	0,324	0,447	0,607	0,534

skladbu asociace těžkých minerálů, vypočtenou z těchto dat (chemické analýzy vzorků ST-I a SN-I), přibližuje tabulka 3.

Tabulka 3

Zastoupení jednotlivých těžkých minerálů
v těžké frakci pískovců ze Střelče a Srní

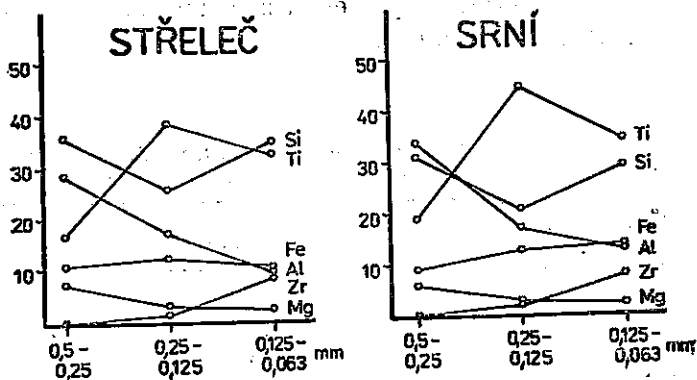
minerál	Střelče vz. ST-I/hm.	Srní vz. SN-I/hm
turmalín	35,2	38,9
zirkon	16,1	7,0
„Fe-Ti“*	10,8	20,9
„TiO ₂ “*	32,4	27,9
granát	1,4	1,4
staurolit	2,1	3,0
Cr-spinel	0,3	0,4
Zn-spinel	0,1	0,2
kassiterit	0,1	0,1
fosfáty	0,3	0,2
volný křemen	1,2	—

Hodnoty vypočteny z chemických analýz těžké frakce uvedených v tab. 4 * jelikož nebylo možné rozpočítat obsahy rutilu, anatasu a leukoxenu, byly obsahy minerálů titanu promítnuty do hodnot „Fe-Ti“ a „TiO₂“. Hodnota „Fe-Ti“ je složena z obsahu zbylého FeO + alikvotního obsahu TiO₂ v poměru 1:1 (ilmenit) a obsahu zbylého Fe₂O₃ + alikvotního obsahu TiO₂ v poměru 1:3 (pseudorutil). Hodnota „TiO₂“ představuje zbylý TiO₂

Rozložení těžkých minerálů v jednotlivých zrnitostních frakcích bylo sledováno rtg.-fázovými analýzami a opticky. Turmalín a pseudorutil převládají ve frakci 0,5—0,25 mm a jsou hojně rovněž ve frakci 0,25—0,125 mm. Současně s nimi se v této frakci vyskytují rutil, anatas, staurolit, granát a zelený spinel. Ve frakci 0,125—0,063 mm již obsah turmalínu a pseudorutilu ustupuje prudce narůstajícímu obsahu zirkonu. Společně se zirkonem se ve frakci 0,125—0,063 mm vyskytují anatas, rutil a monazit. Frakce pod 0,063 mm již turmalín a pseudorutil neobsahuje a je v podstatě tvořena pouze zirkonem, rutilem a monazitem. Chování vybraných prvků ve sledovaných zrnitostních frakcích osvětluje obrázek 2.

Průběh obsahu Al, Mg a Si ukazuje na postupné ubývání turmalínu směrem k jemnějším frakcím. Vzrůst obsahu Si ve frakci 0,125—0,063 mm spolu s nárůstem obsahu zirkonia již odráží kulminaci zirkonu ve frakcích pod 0,125 mm. Průběh obsahu titanu zpočátku vyjadřuje vzrůst obsahu pseudorutilu a kulminaci jeho obsahu ve frakci 0,25—0,125 mm. Vyšší obsah titanu ve frakci 0,125—0,063 mm je odrazem hojného zastoupení rutilu a anatasu, které se koncentrují ve frakcích pod 0,125 mm. Stabilní obsahy železa ukazují na rovnoměrné rozložení všech jeho hlavních nositelů — turmalínu v hrubších frakcích a pseudorutilu v jemnějších frakcích asociace.

Chemismus asociace těžkých minerálů dokumentuje širokou škálu



2. Průběh obsahů vybraných prvků v jednotlivých zrnitostních frakcích těžkých minerálů z pískovců ze Střelče a ze Srní. Elektronovou mikrosondou (analytik O. Navrátil) byla analyzována boraxová skla zhotovená z jednotlivých zrnitostních frakcí těžkých minerálů tavením s boraxem. Výsledky analýz, po vyloučení obsahu sodíku, byly přepočteny na sumu molekulárních kvocientů = 100

Tabulka 4

Chemické složení frakce těžkých minerálů ze Střelče a Srní

oxid	Střeleč vz. ST-I (hmot. %)	Srní vz. SN-I (hmot. %)
SiO ₂	19,73	16,18
TiO ₂	38,16	40,32
ZrO ₂	12,30	5,52
SnO ₂	<0,10	<0,10
P ₂ O ₅	0,23	0,10
V ₂ O ₅	0,088	0,091
B ₂ O ₃	3,49	3,86
Al ₂ O ₃	13,21	16,57
Cr ₂ O ₃	0,191	0,200
Fe ₂ O ₃	2,40	3,93
FeO	6,04	8,46
MnO	0,22	0,32
ZnO	0,027	0,049
MgO	1,51	2,02
CaO	0,21	0,34
SrO	0,007	0,006
BaO	<0,007	0,008
Na ₂ O	0,46	0,62
K ₂ O	0,07	0,07
H ₂ O ⁺	1,48	0,70
suma	100,030	99,464

Klasická chemická analýza, analytici: I. Hrejsová, S. Köllnerová a P. Povondra

iontů, které těžké minerály zanášejí do suroviny (viz tab. 4). Frakce těžkých minerálů se vyznačuje neobvykle vysokým obsahem TiO_2 , způsobeným hojným zastoupením minerálů titanu (pseudorutilu, leukoxenu, rutilu a anatasu) v asociaci těžkých minerálů. Těžké minerály jsou rovněž zdrojem podstatného množství Fe_2O_3 (FeO), který je zanášen do suroviny vedle minerálů titanu z velké části hojně rozšířeným turmalínem. Vedle minerálů nesoucích barvicí oxidy jsou těžké minerály i nositeli těžkotavitelných minerálů, zirkonu a chromspinelidů, které mohou ve skle tvořit tzv. „kaménky“.

Závěr

Jednou z velmi závažných nežádoucích příměsí, které mohou znečišťovat sklářské písky, jsou těžké minerály. Přestože je obsah těžkých minerálů v pískovcích zdánlivě nízký (0,021—0,071, max. 0,141 hmot. %), jsou těžké minerály jedním z hlavních nositelů železa, titanu, chromu, zirkonia a dalších prvků. Většina granulometrických a chemických analýz ukázala, že množství těžkých minerálů vzrůstá směrem k jemnějším frakcím, které jsou jimi nejvíce znečištěny. Chemismus zrnitostních frakcí těžkých minerálů je především odrazem distribuce jednotlivých těžkých minerálů. Nejhrubší frakce těžkých minerálů jsou obohaceny zejména turmalínem a pseudorutilem. V jemnějších frakcích naopak dominují zirkon, rutil a anatas.

Vliv obsahu těžkých minerálů na kvalitu sklářských písků není třeba zdůrazňovat. Účinnějším odstraněním těžkých minerálů ze suroviny nebo volbou jejich hrubozrnnějších frakcí by se mohlo dosáhnout vyšší kvality výsledného produktu. Na druhé straně je možné odstraňované těžké minerály využít jako zdroj vzácných prvků, které obsahují.

K tisku doporučil J. Jeřábek

Literatura

- Blankenburg, H. J. (1978): Quarzrohstoffe. — Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig.
- Huml, F. - Hrdina, M. - Jeřábek, J. - Jandák, J. (1965): Optimalizace technologického režimu úpravy sklářských písků pomocí koncentračních stolů. — MS Ústav nerost. surovin. Kutná Hora.
- Jeřábek, J. (1968): Elektromagnetická separace těžkých minerálů sklářských písků a jevy leukoxenizace. — Věst. Ústř. Úst. geol., 43, 15—22. Praha.
- Nedomlel, A. (1974): Srní - Kraví hora. Surovina sklářský a slévarenský písek. — MS Geofond. Praha.

- Nedomlel, A. - Čtyroký, V. et al. (1976): Střeleč — sklářské a slévárenské píský. — MS Geofond. Praha.
- Petránek, J. (1955): Těžké minerály. — Věst. Ústř. Úst. geol., 30, 253—272. Praha.
- Traxler, J. - Huml, F. - Svoboda, J. (1964): Křemičité píský ze Srní u České Lípy. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 4, 139—157. Praha.

Heavy minerals – a consequential source of undesirable impurities in glass sands

(Summary of the Czech text)

Ivan Prachař

Received July 20, 1987

Glass sands produced by the dressing of quartz sands and sandstones may be contaminated by several types of undesirable impurities. These impurities could be classified as: 1) impurities in the crystal structure of quartz and the minerals embedded into quartz grains, 2) coatings on the quartz grain surfaces, 3) heavy minerals, and 4) other minerals e.g. carbonates, feldspars, micas and organic matter. Heavy minerals appear as a consequential source of the dyeing oxides and difficultly fusible minerals.

The heavy minerals from quartz sandstones from Střeleč and Srní, the Czechoslovak foremost deposits of glass sands, were studied by means of X-ray methods and chemical analyses. In general, the heavy mineral content ranges from 0.021 to 0.071 mass %. The typical heavy mineral assemblage consists of tourmaline, pseudorutile, zircon, rutile, anatase, staurolite, garnet, both Cr-rich and Zn-rich spinel, monazite, florencite and some other accessory minerals. The prevailing minerals are: tourmaline, pseudorutile, and zircon.

Grain-size analyses of heavy mineral assemblages indicate the heavy mineral enrichment of fine-grained fraction (table 2). The heavy mineral assemblages enrich the glass sands in Ti, Fe, Al, Mg, Zr and B as well as in the trace amount of Sn, V, Zn, Cr, Mn, Sr, Ba, Ca and Na (table 4).

The behaviour of selected elements in the grain-size fractions of heavy minerals is demonstrated by fig. 2. Especially the high contents of titanium and iron together with the presence of difficultly fusible minerals as chrompicotite and zircon, signify the essential danger for the cleanliness of glass sands.

Přeložil autor

Explanation of tables

Table 1. Heavy minerals contents in the sandstones from Střeleč and Srní (taken over data) in mass %.

Table 2. Granulometric characterization of the heavy minerals fraction of the sandstones from Střeleč and Srní.

Table 3. Abundance of individual heavy minerals in the heavy fraction of the sandstones from Střeleč and Srní. Values computed from the chemical analysis of the heavy fraction in table 4.

As it was not possible to specify the contents of rutile, anatase, and leucoxene, the contents of the titanium minerals were included into the "Fe-Ti" and "TiO₂" values. The "Fe-Ti" value is composed of the content of the remaining FeO+the aliquot TiO₂ content 1:1 (ilmenite) and the content of the remaining Fe₂O₃+the aliquot TiO₂ content 1:3 (pseudorutile). The "TiO₂" value represents the remaining TiO₂.

Table 4. Chemical composition of the heavy minerals fraction from Střeleč and Srní. Analysts: I: Hrejsová, S. Köllnerová, and P. Povondra.

Explanation of text-figures

1. Relation between the medium grain size of the heavy minerals fraction and the medium grain size of the initial sandstone. The diagram was made from the values in table 2/c--d. The numbers correspond to the numbers for samples in table 2 (full circles — sample SN, open circles — sample ST).

2. Course of the contents of selected elements in individual grain-size fractions of heavy minerals of the sandstones from Střeleč and Srní.

Borax glass produced from individual grain-size fractions of heavy minerals by melting with borax, was analyzed on electron microprobe (analyst O. Navrátil). The results of the analyses, after eliminating the sodium content, were converted to the sum of the molecular quotients = 100.

Тяжелые минералы — важный источник загрязнения стекольных песков

Тяжелые минералы являются одним из видов нежелательных примесей, загрязняющих стекольные пески. Кварцевые песчаники с месторождений Стршелеч и Срни, относящиеся к лучшим чехословацким сырьевым породам для производства стекла, содержат в среднем 0,021—0,071 масс. % тяжелых минералов. Существенное их количество связано с более тонкозернистыми фракциями песчаников и их содержания достигают высшей точки во фракции 0,25—0,125 мм. В виде тяжелых минералов в состав сырья входит не только существенное количество TiO₂ и окислов железа, а также другие микроэлементы, как напр. Zr, Cr, Zn, V, Sn и т. п. Поведение выбранных элементов в зависимости от размера зерен ассоциации тяжелых минералов видно на рис. 2.

Přeložil A. Kříž

Sbor. geol. věd	Technologie, geochemie, 24	Str. 153—180	18 obr.	8 tab.	4 příl.	Praha 1989 ISSN 0036—5300
--------------------	-------------------------------	-----------------	------------	-----------	------------	------------------------------

Pyrolýza uhlí ostravsko-karvinského revíru

Pyrolysis of coal in the Ostrava-Karviná district

Pavel Straka¹

Předloženo 13. července 1987

1 : 50 000
15-43

*Pyrolysis
Coal
Coke
Gas
Tar
Textures*

Straka, P. (1989): Pyrolýza uhlí ostravsko-karvinského revíru. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 24, 153—180. Praha.

V ý t a h: Modelová pyrolýza, hůře koksovatelného uhlí ostravsko-karvinského revíru ukázala, že rychlost ohřevu uhelné vsázky ovlivňuje distribuci uhelné hmoty mezi produkty, především mezi plyn a dehet, dále pórovitost koksu, pórovitost hrubých pórů, strukturální pevnost koksu a tloušťku stěn pórů. Fyzikální vlastnosti vzniklého plynu ovlivňuje rychlost ohřevu málo, naproti tomu hustota a složení dehtu se dosti mění se změnou tohoto parametru. Hustota vsázky má zásadní vliv na pórovitost hrubých pórů [tj. i na reaktivitu koksu], jak ukázala analýza obrazu lomových ploch koksu, a také na tloušťku stěn pórů, což je významné pro hodnocení mechanických vlastností koksu po reakci s CO₂ při vysokopecním procesu. Zvýšení hustoty vsázky mělo za následek zvýšení hustoty vzniklého dehtu a změnu jeho složení, fyzikální vlastnosti a složení plynu se měnilo jen málo.

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

Úvod

Aplikovaná geochemie kaustobiolitů, zejména uhlí, úzce souvisí s problematikou technologie paliv. Například koksovatelnost uhlí je spjata s otázkou vzniku a vývoje uhlí. Z praktického hlediska je v oblasti využití kaustobiolitů velmi důležitý koksovotorný proces. Proto byla do sborníku zařazena i práce, která zasahuje do oboru technologie paliv, avšak je v přímé návaznosti na technologicko-geochemické pojetí výzkumu vlastností uhlí.

Charakter československé surovinové základny pro koksování, která obsahuje i okrajové, hůře koksovatelné typy uhlí, staví v otázce výroby kvalitního koksu intenzifikovaným komorovým koksováním do popředí

problémy vlivu hustoty vsázky, šířky komory a rychlosti ohřevu na mechanické vlastnosti koksu a množství i složení dehtu a plynu. K těmto problémům se můžeme vyslovit na experimentální bázi tehdy, budeme-li pokusy koksování uskutečňovat za definovaných podmínek, se zachytem všech produktů, a jejich hodnocení provádět v nejširším možném rozsahu. Tyto požadavky kladou na pokusy prováděné v poloprovozním měřítku značné ekonomické, organizační i konstrukční nároky, zatímco v laboratorním měřítku jsou uskutečnitelné bez zásadních obtíží. V tomto případě však mohou být výsledky použitelné pro praktické účely tehdy, jsou-li pokusy vedeny srovnávacím způsobem a zaměřeny na stanovení trendů a tendencí.

V daném případě jsme prováděli pokusy na modelové koksovací jednotce se zachytem těkavých produktů a programovatelným režimem ohřevu vsázky. K laboratornímu koksování jsme vybrali hůře koksovatelné uhlí kódu 422, přičemž hustotu vsázky jsme volili s ohledem na stávající, nejvíce používaný způsob přípravy v československých podmínkách — sypaná vlhká vsázka — a na perspektivní způsob — zhuštěná vsázka, např. předehřátá, modelovaná suchou sypanou vsázkou. K otázce šířky komory se nelze na základě laboratorního koksování zodpovědně vyslovit, je však možné sledovat snížení hustoty vlhké vsázky vlivem malé šířky reaktoru.

Cílem této práce je vystihnout vliv rychlosti ohřevu a hustoty vsázky uhlí kódu 422 na fyzikální vlastnosti a chemické složení získaného koksu, plynu a dehtu, podat hmotnostní bilanci laboratorního koksování a poskytnout informaci o tvorbě struktury koksu v rámci systematického sledování uhlí ostravsko-karvinského revíru z tohoto hlediska.

Experimentální část

K pokusům jsme použili 23 vzorků uhlí uvedeného kódu z Dolu Československá armáda, ostravsko-karvinský revír. Koksovací vlastnosti, výsledky technické a elementární analýzy, spalné teplo a výhřevnost a petrografický rozbor uvádí tabulka 1.

Vzorky o hmotnosti okolo 500 g a zrnitosti pod 3 mm (střední zrno 0,90 mm) byly odplyňovány v křemenném reaktoru o vnitřním průměru 65 mm, přičemž vsázka měla tvar válcové vrstvy o tloušťce 20—22 mm. Čtrnáct vzorků bylo připraveno jako sypaná suchá vsázka (W_t okolo 1 %) a 9 jako sypaná vlhká vsázka (W_t asi 11 %). Reaktor o výšce 40 cm byl svisle umístěn v trubkové elektrické peci, takže výška uhelné vrstvy byla v případě suché vsázky 22,5 cm a v případě vlhké vsázky 29,5 cm. Teplota byla automaticky snímána ve třech bodech v ose uhelné vrstvy,

Tabulka 1

Charakteristika uhlí kódu 422 z Dolu Československá armáda, ostravsko-karvinský revír

koksovací vlastnosti	prchavá hořlavina V_{daf} [%]	27,29	
	index puchnutí	3,5	
	dilat. zkouška	a	17
		b	-14
technická analýza	voda W^a [%]	0,94	
	popel A^d [%]	5,50	
	síra S_t^d [%]	0,62	
elementární analýza	H_{daf} [%]	4,96	
	C_{daf} [%]	88,79	
	S_o^{daf} [%]	0,42	
	N_{daf} [%]	1,32	
	O_d^{daf} [%]	4,51	
petrografický rozbor	vitrit (%)	42	
	exinit (%)	6	
	inertinit (%)	52	
	střední odraznost (%)	1,14	
spalné teplo [MJ/kg] ^{a)}		33,76	
výhřevnost [MJ/kg] ^{a)}		32,73	

a) bezvodý vzorek

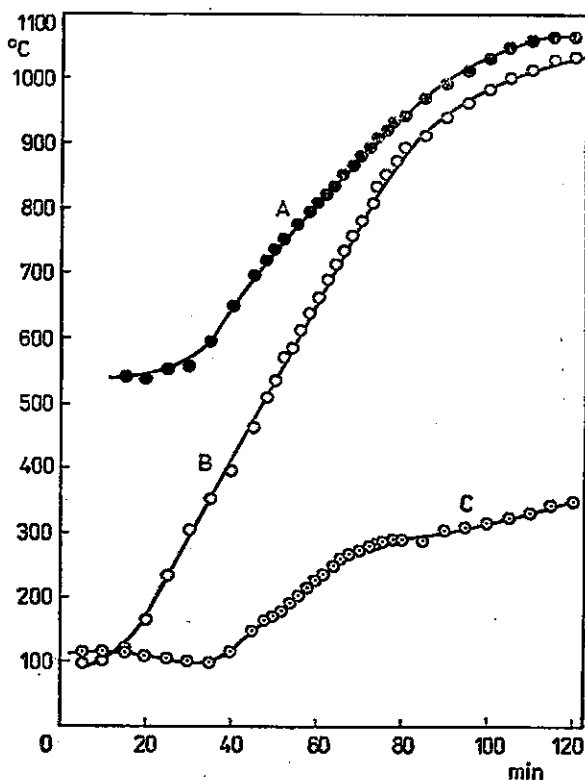
třech bodech topné stěny a v jednom bodě v prostoru 4 cm pod zátkou reaktoru, v intervalech 2—10 min podle zvolené rychlosti ohřevu. Těkavé produkty pyrolýzy byly vedeny z reaktoru do absorbéru s kovovými spirálami smáčenými protiproudem acetonu a chlazeným etanolem o teplotě -20 až -35 °C na počátku pokusu. Zde se z proudu surového plynu odděloval surový dehet a voda. Tyto produkty byly zachycovány v jímací baňce. Účinnost oddělování surového dehtu byla kontrolována pomocí válcového adsorbéru s aktivním uhlím podle ČSN 38 5526, umístěného za absorbér s kovovými spirálami. Uhlovodíky, které se nezachytily v absorbéru se spirálami, byly sorbovány aktivním uhlím a po jejich vydestilování přehřátou párou chromatograficky stanoveny. Množství nezachycených uhlovodíků bylo velmi malé, takže účinnost oddělování surového dehtu byla lepší než 99 %. (Teplota chladicího etanolu v průběhu pokusu stoupala a podmínkou pro dosažení uvedené vysoké účinnosti oddělování bylo, že nepřekročila 0 °C.)

Pyrolýzní plyn byl jímán ve vodním plynojemu o objemu 200 dm³. Vzorky pro sledování vývinu jednotlivých složek plynu byly odebírány na vstupu plynojemu v intervalech 2—10 min podle zvolené rychlosti ohřevu. Fyzikální konstanty celkového získaného pyrolýzního plynu byly určovány podle ČSN 38 5509 (Konstanty technických plynů). Složky

plynu jsme stanovili plynovou chromatografií. Ke stanovení O_2 , N_2 , CH_4 , CO a CO_2 jsme použili přístroje Chrom 41 (Laboratorní přístroje Praha) s tepelně vodivostní detekcí, kolonami plněnými molekulárním sítem 5A a Porapakem Q a integrátorem fy Hewlett-Packard 3390 A. Teplota kolon byla $60^\circ C$, průtok vodíku $25\text{ cm}^3/\text{min}$. Uhlovodíky C_2-C_7 byly stanoveny přístrojem Chrom 5 (Laboratorní přístroje Praha) s plamenionizační detekcí, kolonami plněnými Porapakem Q a Durapakem 2400 a uvedeným integrátorem. Teplota kolon byla 120 a $56^\circ C$, průtok N_2 byl $38\text{ cm}^3/\text{min}$, H_2 $50\text{ cm}^3/\text{min}$ a vzduchu $450\text{ cm}^3/\text{min}$.

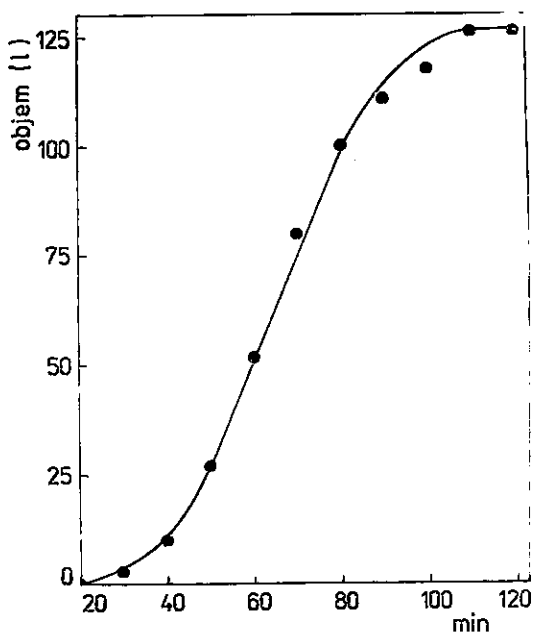
Množství vzniklého sirovodíku jsme určili výpočtem na základě poznatku, že obsah síry v pyrolyzním plynu je prakticky dán obsahem H_2S , který je dominantní plynou sírnou sloučeninou. Obsah síry v plynu jsme určili z rozdílu veškeré síry v pyrolyzovaném uhlí a veškeré síry v koku a dehtu (ČSN 44 1379, 44 1386 a 65 6290). Obsah H_2S byl pak vyhodnocen přepočtem.

Reprodukovatelnost pokusů jsme hodnotili jednak z identity průběhu křivek ohřevu (obr. 1) a křivek odplynění (obr. 2), jednak složením cel-



1. Křivky ohřevu při pyrolyze uhlí kódu 422
A — průběh teploty u stěny reaktoru, B — v ose reaktoru, C — pod zátkou reaktoru

2. Ukázka křivky odplynění
uhlí kódu 422
Objem plynu byl snímán při
laboratorní teplotě



kového pyrolýzního plynu. Podmínky pyrolýzy přehledně uvádí tabulka 2.

Výsledky a diskuse

Při hodnocení výsledků jsme uvažovali obsah vody ve vsázce dané hustoty (W_t^r) u jednotlivých pokusů jako konstantní (tab. 3 a 4).

Obsah popeľa (A^d) a konečná teplota pyrolýzy byla považována za konstantní pro všechny pokusy (tab. 2). Jedinou proměnnou v rámci suché nebo vlhké vsázky byla pak rychlost ohřevu v intervalu 350–750 °C. Zde jsme rozlišili střední rychlost ohřevu v intervalu 350–550 °C ($w_{350-550}$), což je přibližně interval plastifikace a možné resolidifikace a střední rychlost ohřevu v intervalu 550–750 °C ($w_{550-750}$), což je přibližně interval tvorby a odplyňování polokoksu. Teplotní interval 750–1 000 °C jsme zde považovali za interval doodplynění koksu. Obě uvedené střední rychlosti ohřevu měly blízké nebo totožné hodnoty (tab. 2), avšak jejich rozlišení je vhodné z hlediska kontroly tepelného režimu pyrolýzy. Dále budeme uvažovat především $w_{350-550}$, protože interval 350–550 °C je pro vytvoření pyrolýzních produktů a jejich vlastností rozhodující.

Z provedené hmotnostní bilance laboratorního koksování suché i vlhké vsázky (tab. 3 a 4) vyplývá, že hodnota $w_{350-550}$ ovlivnila distribuci uhelné

Tabulka 2

Podmínky pyrolýzy použitých vzorků uhlí

Číslo pokusu	W_r^r A ^d (%)	t_s^0	t_r^k (°C)	$t_{p_2}^{max}$	τ (min)	$W_{350-550}$ (°C/min)	$W_{550-750}$ (°C/min)	$h_{s.u.}$ (kg/m ³)
1	1,22 5,66	161	998	470	400	2,3	2,7	797
2	1,24 6,29	168	1 012	450	420	2,7	2,8	
3	1,22 5,41	201	996	380	380	3,1	3,1	
4	1,02 5,07	310	1 015	480	205	5,2	7,0	
5	0,99 5,97	315	997	455	225	5,7	9,4	
6	0,90 5,27	308	1 010	480	200	5,8	8,0	
7	0,77 5,61	267	992	420	210	6,8	6,9	
8	0,93 4,87	288	1 000	450	175	7,7	8,6	
9	0,88 6,35	370	1 004	465	155	9,4	13,3	
10	0,89 5,69	455	1 000	465	140	10,8	14,0	
11	0,92 5,13	554	1 007	460	150	15,2	17,1	
12	0,75 4,48	548	1 000	460	130	18,9	18,4	
13	0,76 5,57	659	998	—	70	34,4	36,4	
14	0,86 5,09	674	1 008	—	130	36,4	36,4	
15	10,78 5,32	167	1 004	395	520	2,7	2,9	544
16	10,87 6,14	187	980	365	560	2,9	2,9	546
17	10,94 5,60	333	1 001	360	325	4,5	4,5	544
18	10,88 5,58	275	1 000	380	320	4,8	4,8	544
19	10,78 5,33	304	1 008	380	335	5,1	3,7	544
20	10,93 6,03	449	1 010	350	180	10,8	12,1	543
21	10,89 6,03	432	1 008	360	195	11,9	14,3	543
22	10,94 5,50	263	1 005	395	235	14,3	9,5	597
23	10,93 5,49	450	990	365	210	15,4	11,8	556

Čísla pokusů 1—14 náleží suché vsázce, 15—23 vlhké vsázce

 t_s^0 — počáteční teplota topné stěny t_r^k — konečná teplota v ose reaktoru $t_{p_2}^{max}$ — maximální teplota pod zátkou reaktoru τ — doba pyrolýzy $W_{350-550}$ — střední rychlost ohřevu v intervalu plastifikace 350—550 °C $W_{550-750}$ — střední rychlost ohřevu v následném intervalu 500—750 °C $h_{s.u.}$ — hustota vsázky

hmoty do produktů pyrolýzy. Toto ovlivnění se týkalo především surového dehtu a plynu, dosti málo koksu a reakční vody. (Pokles ve výtěžku koksu jsme pozorovali až při přibližně 11 °C/min u suché vsázky a při asi 15 °C/min u vlhké vsázky. Výtěžky reakční vody nezávisely pravděpodobně na střední rychlosti ohřevu (obr. 3 a 6), i když rozptyl experimentálních bodů byl v našem případě dosti velký).

Z údajů (tab. 3 a obr. 3) vyplývá, že u suché vsázky procházela závislost výtěžku plynu na $w_{350-550}$ plochým minimem při asi 5—6,5 °C/min, kterému odpovídalo maximum výtěžku dehtu. Růst výtěžku dehtu do uvedené hodnoty $w_{350-550}$ byl způsoben rychlejším vypařováním dehtu v po-

Tabulka 3

Hmotnostní bilance pyrolyzy uhlí kódu 422 pro suché vsázky

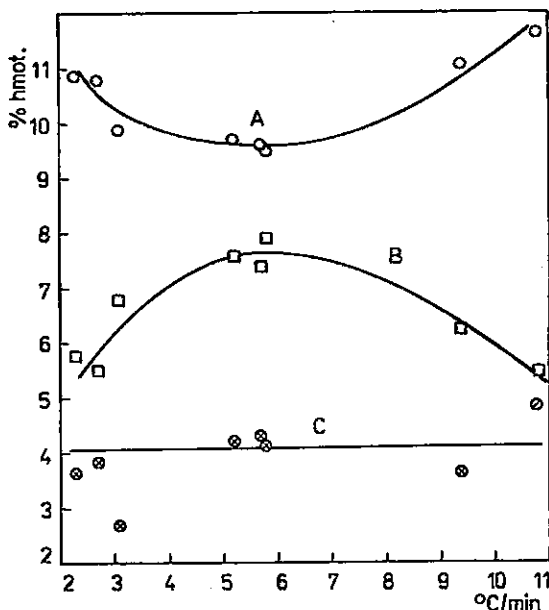
číslo pokusu	t ₃₅₀₋₅₅₀	vsázka			produkty							celkem
		suché uhlí	voda	celkem	suchý koks	suchý plyn	bezvodý surový dehet	reakční voda	voda ze vsázky	H ₂ S	NH ₃ + ztráty a)	
		g %			g %							
1	2,3	493,9	6,10	500,0	377,0	54,40	29,21	18,20	6,10	1,47	13,62	500,0
		98,78	1,22	100,0	75,40	10,88	5,84	3,64	1,22	0,29	2,73	100,0
2	2,7	493,6	6,20	500,0	373,0	53,95	27,27	19,20	6,20	1,13	19,25	500,0
		98,76	1,24	100,0	74,60	10,79	5,45	3,84	1,24	0,23	3,85	100,0
3	3,1	439,9	6,10	500,0	379,5	49,07	33,88	13,40	6,10	1,20	16,85	500,0
		98,78	1,22	100,0	75,90	9,81	6,78	2,68	1,22	0,24	3,37	100,0
4	5,2	494,9	5,10	500,0	372,3	48,51	37,75	21,00	5,10	1,44	13,90	500,0
		98,98	1,02	100,0	74,46	9,70	7,55	4,20	1,02	0,29	2,78	100,0
5	5,7	495,05	4,95	500,0	374,0	48,08	37,07	21,55	4,95	1,51	12,84	500,0
		99,01	0,99	100,0	74,80	9,62	7,41	4,31	0,99	0,30	2,57	100,0
6	5,8	495,50	4,50	500,0	376,7	47,49	39,59	20,80	4,50	1,57	9,35	500,0
		99,10	0,90	100,0	75,34	9,50	7,92	4,16	0,90	0,31	1,87	100,0
9	9,4	495,60	4,40	500,0	375,0	55,30	30,98	18,20	4,40	1,44	14,68	500,0
		99,12	0,88	100,0	75,00	11,06	6,20	3,64	0,88	0,29	2,93	100,0
10	10,8	495,55	4,45	500,0	368,6	58,15	27,70	24,40	4,45	1,47	15,23	500,0
		99,11	0,89	100,0	73,72	11,63	5,54	4,88	0,89	0,29	3,05	100,0

a) NH₃ ≈ 0,2–0,3 % hmot.

Tabulka 4
 Hmotnostní bilance pyrolýzy uhlí kódu 422 pro vlhké vsázky (obsah vody okolo 11%)

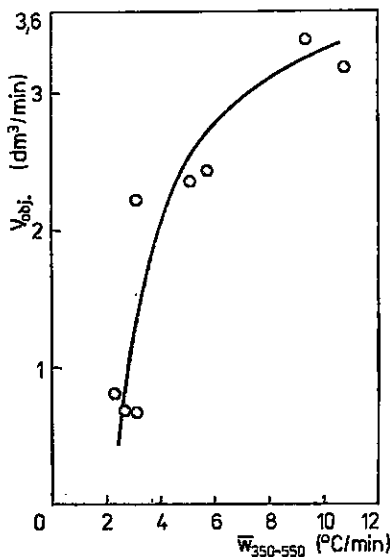
číslo pokusu	W350-550	vsázka			produkty							
		suché uhlí	voda	celkem	suchý koks	suchý plyn	bezvodý surový dehet	reakční voda	voda ze vsázky	H ₂ S	NH ₃ -zrůty	celkem
		g %			g %							
15	2,7	445,4 89,08	54,60 10,92	500,0 100,0	347,2 69,44	44,90 8,98	22,47 4,49	16,30 3,26	54,60 10,92	1,27 0,25	13,26 2,66	500,0 100,0
16	2,9	446,25 89,25	53,75 10,75	500,0 100,0	341,8 68,36	43,85 8,77	27,19 5,44	16,85 3,37	53,75 10,75	1,00 0,20	15,56 3,11	500,0 100,0
17	4,5	446,2 89,24	53,80 10,76	500,0 100,0	351,2 70,24	40,79 8,16	23,88 4,78	17,10 3,42	53,80 10,76	1,28 0,26	11,95 2,38	500,0 100,0
18	4,8	445,7 89,14	54,30 10,86	500,0 100,0	346,4 69,28	46,35 9,27	24,98 4,99	13,30 2,66	54,30 10,86	1,37 0,27	13,32 2,67	500,0 100,0
19	5,1	446,1 89,22	53,90 10,78	500,0 100,0	347,0 69,40	45,15 9,03	24,40 4,88	14,30 2,86	53,90 10,78	1,25 0,25	14,00 2,80	500,0 100,0
20	10,8	445,65 89,13	54,35 10,87	500,0 100,0	347,5 69,50	41,57 8,31	27,25 5,45	12,95 2,59	54,35 10,87	1,28 0,26	15,10 3,02	500,0 100,0
21	11,9	446,15 89,23	53,85 10,77	500,0 100,0	345,0 69,00	40,14 8,03	27,18 5,44	14,85 2,97	53,85 10,77	1,41 0,28	17,57 3,51	500,0 100,0
23	15,4	445,35 89,07	54,65 10,93	500,0 100,0	337,0 67,40	39,16 7,83	28,71 5,74	15,65 3,13	54,65 10,93	1,33 0,27	23,50 4,70	500,0 100,0

3. Závislost výtěžku plynu (křivka A), surového bezvodého dehtu [B] a reakční vody (C) na rychlosti ohřevu suché vsázky

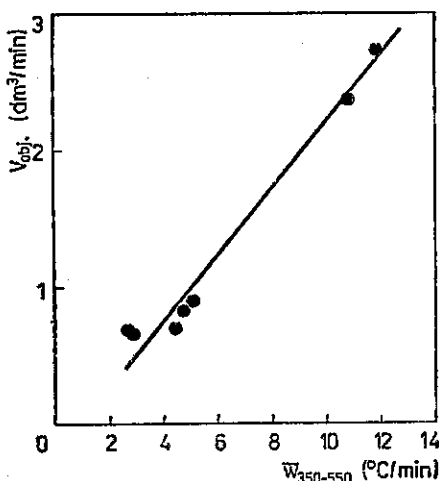


lokoksu s rostoucí $w_{350-550}$, přičemž rozměry reaktoru umožnily odvod veškerého dehtu v parní fázi. Vypařování dehtu pak probíhalo rychleji než jeho degradace na plyn a polokoks a výtěžek plynu tedy klesal. Po překročení hodnoty $w_{350-550} \approx 5-6,5$ °C/min nastal růst výtěžku plynu provázený poklesem výtěžku surového dehtu v důsledku nepostačujícího

4. Závislost průměrné objemové rychlosti výtoku surového plynu z reaktoru ($v_{obj.}$) při pyrolyze suché vsázky na rychlosti ohřevu
Po překročení rychlosti asi 6 °C/min začala $v_{obj.}$ stagnovat (limitovala)



odvodu dehtu v parní fázi z reaktoru a s tím spojeného tepelného rozkladu dehtu na plyn a polokoks (popř. na pyrouhlík). Dokladem správnosti tohoto výkladu je charakter závislosti průměrné objemové rychlosti výtoku surového plynu z reaktoru ($v_{obj.}$) na $w_{350-550}$. Tato závislost při vyšších $w_{350-550}$ limitovala (obr. 4), tj. odvod dehtu v parní fázi probíhal s určitou zádrží. Dalším faktorem je teplota topné stěny. Pokusy při vyšších rychlostech ohřevu vyžadují vyšší teplotu topné stěny (tab. 2, ilustrace obr. 1). Teplotní rozdíly mezi stěnou a vnitřní částí reaktoru jsou pak v průběhu pokusu větší než při rychlostech nižších. Vzniklé produkty pyrolýzy proudily při odvodu vrstvou vytvořeného porézního koksu ke stěně reaktoru o vyšší teplotě a zde tepelně degradovaly. Charakter závislosti (obr. 3) byl tedy dán rychlostí tvorby a vypařování dehtu v polokoksu, rozměry reaktoru (především průměrem) a teplotním rozdílem mezi stěnou a vnitřkem reaktoru při vyšších $w_{350-550}$, přibližně >5 °C/min. Tepelný rozklad těkavých produktů pyrolýzy probíhal ve vrstvě vsázky, nikoli v prostoru pod zátkou reaktoru, protože teplota zde byla 380–480 °C (tab. 2). Při této teplotě může nastat rozklad uvažovaných produktů jen ve velmi malé míře.

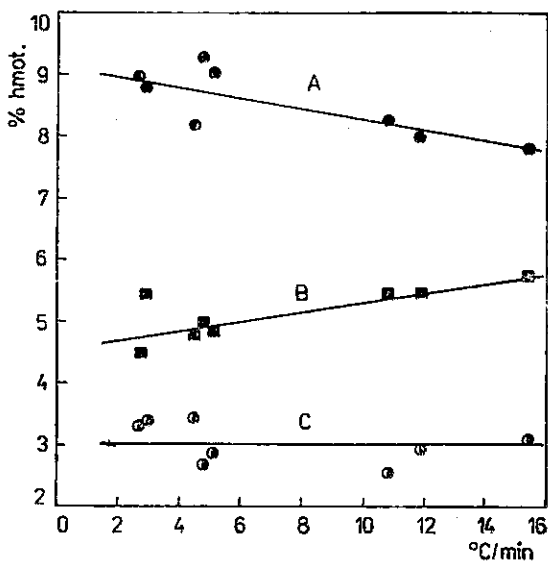


5. Obdobná závislost jako na obrázku 4, zde pro vlhkou vsázku

Jak již bylo řečeno, závislost průměrné objemové rychlosti výtoku surového plynu na $w_{350-550}$ v případě suché vsázky limitovala. Naproti tomu analogická závislost získaná při odplynění vlhké vsázky měla lineární charakter (obr. 5). Při snížení hustoty vsázky umožňovaly tedy rozměry reaktoru odvod dehtu v parní fázi bez zádrže, takže vypařování dehtu probíhalo rychleji než jeho degradace na polokoks a plyn v celém rozsahu uvažované $w_{350-550}$. Důsledkem byl pak lineární růst výtěžku dehtu

s $W_{350-550}$ provázený poklesem výtěžku plynu, který měl rovněž lineární charakter (obr. 6).

Hmotnostní bilance laboratorního koksování uhlí kódu 422 tedy ukázala, že rychlost ohřevu v rozhodujícím intervalu plastifikace, tedy intenzifikační parametr zásadní důležitosti, ovlivnila distribuci uhelné hmoty, především mezi plyn a dehet.



6. Závislost výtěžku plynu [křivka A], surového bezvodého dehtu (B) a reakční vody (C) na rychlosti ohřevu v intervalu 350–550 °C pro vlhkou vsázku

Změny ve výtěžcích nepřesáhly 2,5 % surového bezvodého dehtu a 2,1 % hmot. plynu u suché vsázky a 1,3 % surového bezvodého dehtu a 1,4 % hmot. plynu u vlhké vsázky. Výtěžků koksu se vliv rychlosti ohřevu dotkl dosti málo, projevil se však na jeho texturních a některých mechanických vlastnostech.

Mechanické vlastnosti a texturní charakteristiky získaných koksů shrnují tabulky 5 a 6. Závislost těchto vlastností a charakteristik na hustotě vsázky a rychlosti ohřevu názorně ukazují obrázky 7–16.

Z grafů na obrázku 7 je patrná závislost středního zrna nestabilizovaného celkového koksu (D_s) na $W_{350-550}$ pro suchou a vlhkou vsázku. Hodnoty D_s byly stanoveny na sítích s kruhovými otvory 10, 20, 30, 40, 50 a 60 mm a vypočteny podle ČSN 44 1342. Do přibližně 11 °C/min u vlhké a 15 °C/min u suché vsázky jsme pozorovali obvyklý pokles D_s s rostoucí rychlostí ohřevu, způsobený jednak většími teplotními gradienty mezi stěnou a vnitřkem reaktoru a rychlejším odplyňováním polokoksu s rostoucí $W_{550-750}$ (závislost D_s na $W_{550-750}$ se prakticky nelišila od závislosti uvažované), jednak průměrem reaktoru. Vliv rychlosti ohřevu na tvorbu

Tabulka 5
Texturní charakteristiky a mechanické vlastnosti koksu ze suché vsázky uhlí kódu 422

Číslo pokusu	rychlost ohřevu		zralost	texturní charakteristiky			mechanické vlastnosti			třířící zkouška		
	W350-550	W650-750		R	d_r^d	d_{ap}^d	P_r'	P_a	R _{20⁵⁰⁰}	R _{10⁵⁰⁰}	P_s	X ₀₋₁₀
	[°C/min]		(Ω mm ² / /in)	(g/cm ³)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	2,3	2,7	2885	1,835	0,917	50,0	45,1	94,90	4,08	76,6	2,39	43,0
2	2,7	2,8	2908	1,809	0,945	47,8	45,5	93,60	5,91	70,1	2,14	42,7
3	3,1	3,1	2741	1,823	0,949	47,9	43,1	97,51	3,48	83,0	7,77	42,3
4	5,2	7,0	2505	1,842	0,964	47,7	45,7	95,15	4,37	87,6	1,42	41,5
5	5,7	9,4	2780	1,827	0,977	46,5	43,4	93,63	6,37	83,0	1,60	41,2
6	5,6	8,0	2276	1,826	0,941	48,5	46,9	91,75	7,22	76,4	1,25	39,3
7	0,8	6,9	2989	1,820	0,949	47,8	45,0	93,60	6,40	84,4	1,8	39,9
8	7,7	8,6	2907	1,831	1,019	44,3	43,1	95,83	4,17	81,4	1,8	39,3
9	9,4	13,3	2191	1,840	1,010	45,1	43,6	96,46	3,54	80,2	1,67	37,2
10	10,8	14,0	2782	1,828	1,000	45,3	43,4	96,60	3,40	79,7	1,90	38,2
11	15,2	17,1	2290	1,846	1,083	41,3	—	91,48	5,88	79,2	1,8	32,3
12	18,9	18,4	1744	1,841	1,046	42,2	40,2	90,02	3,60	84,1	1,5	34,1
13	34,4	36,4	2498	1,833	1,046	42,9	39,5	87,29	3,90	88,7	1,2	32,9
14	36,4	36,4	1726	1,835	1,050	42,8	39,5	87,20	2,22	85,6	1,2	29,7

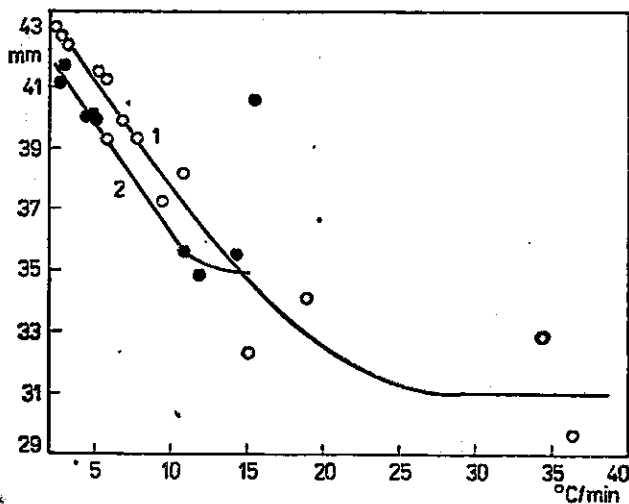
T a b u l k a 6

Texturní charakteristiky a mechanické vlastnosti koksů z vlhké vsázky uhlí kódu 422

Číslo pokusu	rychlost ohřevu		zralost R (Ω mm ² / /m)	texturní charakteristiky			mechanické vlastnosti			třídící zkouška		
	w ₃₅₀₋₅₅₀ {°C/min}	w ₅₅₀₋₇₅₀		d _r ^d [g/cm ³]	d ₅₀ ^d	Pr ^r [%]	Pa	R ₂₀ ⁵⁰⁰ [%]	R ₁₀ ⁵⁰⁰ [%]	Ps [%]	x ₀₋₁₀ [%]	D _s {mm}
15	2,7	2,9	2963	1,819	0,774	57,4	51,3	83,33	15,69	52,7	5,53	41,2
16	2,9	2,9	2330	1,817	0,775	58,0	51,0	86,70	12,32	64,0	3,74	41,8
17	4,5	4,5	2670	1,774	0,768	56,8	52,4	86,87	10,61	68,0	4,90	40,3
18	4,8	4,8	2950	1,800	0,771	57,2	53,7	88,41	10,63	62,3	7,25	40,6
19	5,1	3,7	2985	1,808	0,775	57,1	52,2	93,14	6,86	50,0	2,02	40,0
20	10,8	12,1	2618	1,785	0,746	58,2	54,8	88,18	11,82	69,9	5	35,8
21	11,9	14,3	1879	1,789	0,748	58,5	53,1	84,31	15,20	50,7	4,93	34,8
22	14,3	9,5	2955	1,800	0,747	58,5	52,9	87,00	13,00	64,0	5	35,5
23	15,4	11,8	2670	1,794	0,729	59,4	53,7	88,29	11,22	63,3	5,04	40,6

R — elektrický odpor koksů, d_r^d — skutečná (metanolová) hustota, d₅₀^d — zdánlivá hustota stanovená pomocí parafínu, Pr^r — porovívatelnost s použitím d₅₀^d, Pa — porovívatelnost stanovená vyvážovací metodou, R₂₀⁵⁰⁰ — pevnost, R₁₀⁵⁰⁰ — otěrnost, x₀₋₁₀ — podíl koks. prachu v nestabilizovaném koksů, D_s — střední zrno nestabilizovaného koksů

Ďrobnějšího celkového koksu se projevil stejnou měrou u vlhké i suché vsázky: při zvýšení $W_{350-550}$ o $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ klesla hodnota D_s o $\approx 0,7\text{ mm}$. Větší střední zrno při stejné $W_{350-550}$ vykazaly vždy koksy ze suché, tj. zhuštěné vsázky (uvažujeme-li v uvedených mezích rychlostí ohřevu), což připisujeme laboratornímu měřítku koksování.



7. Závislost středního zrna nestabilizovaného celkového koksu (mm) na rychlosti ohřevu v intervalu $350-550\text{ }^{\circ}\text{C}$ suché (křivka 1) a vlhké (2) vsázky

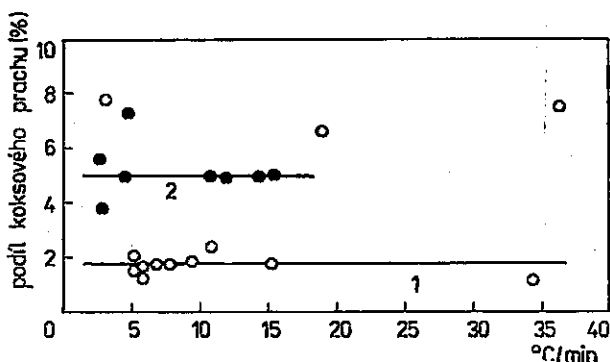
Podíl koksového prachu, který jsme i v laboratorních podmínkách hodnotili jako obsah třídy $0-10\text{ mm}$ v celkovém nestabilizovaném koksu, byl výrazně nižší u koksů ze suché vsázky (obr. 8). Ani v případě suché vsázky, ani u vlhké vsázky jsme nepozorovali ovlivnění obsahu prachu rychlostí ohřevu.

Mechanickou pevnost (R_{20}^{500}) a otěrnost (R_{10}^{500}) jsme testovali laboratorním bubínkem vnitřního průměru 200 mm (= pádová výška) a délky 67 mm , se dvěma zarážkami. Rychlost otáčení byla 50 ot./min , celkový počet otáček 500 . Ke zkoušce jsme do bubínku vkládali 200 g nestabilizovaného koksu o zrnu nad 20 mm . Pevnost jsme po 500 otáčkách hodnotili podílem zrn nad 20 mm , otěrnost podílem pod 10 mm . Větší pevnost a menší otěrnost vykazaly koksy ze suché vsázky (obr. 9).

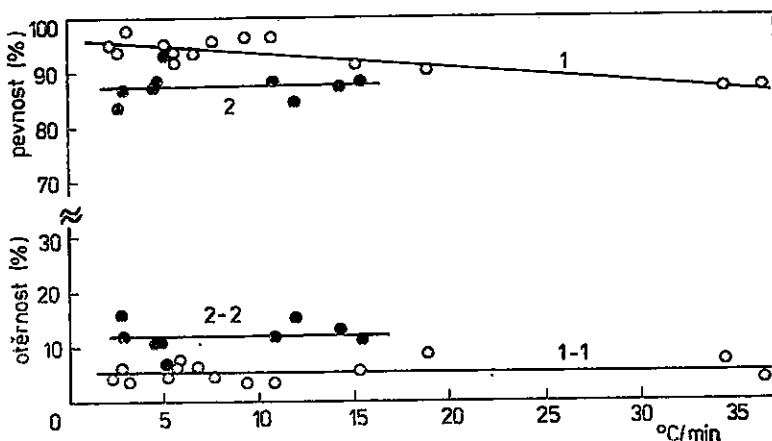
Tyto výsledky jsme doplnili měřením strukturní pevnosti, pórovitosti a tloušťky stěn pórů. Strukturní pevnost, tj. pevnost texturní stavby koksových zrn s vyloučením trhlin, jsme měřili standardním postupem. Pórovitost jsme stanovili dvojím způsobem: jednak izolační parafínovou metodou, kdy se zdánlivá hustota koksu určuje pomocí zrn impregnovaných do hloubky $15-20\text{ mm}$ parafínem a skutečná hustota metanolem, a jednak vyvažovací metodou, spočívající v zaplnění otevřených pórů

koksových zrn vodou (vzorek vaříme ve vodě do úplného vypuzení vzduchu z odkrytých pórů) a stanovení hmotnosti vody zaplňující tyto póry a úbytku váhy koksu nasyceného vodou při ponoření do vody. Pórovitost stanovenou prvně uvedenou metodou jsme značili P_r' (čárkou značíme odlišnost od ČSN 44 1326) a posledně uvedenou metodou P_a . Závislost

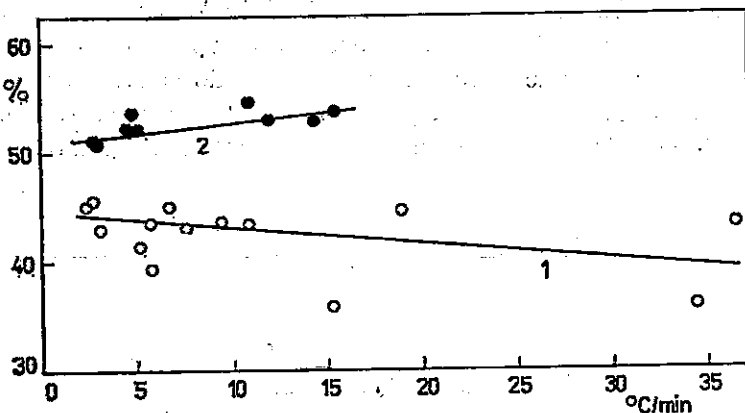
8. Podíl koksového prachu (0–10 mm) v nestabilizovaném celkovém koksu v závislosti na rychlosti ohřevu v intervalu 350 až 550 °C suché (křivka 1) a vlhké (2) vsázky



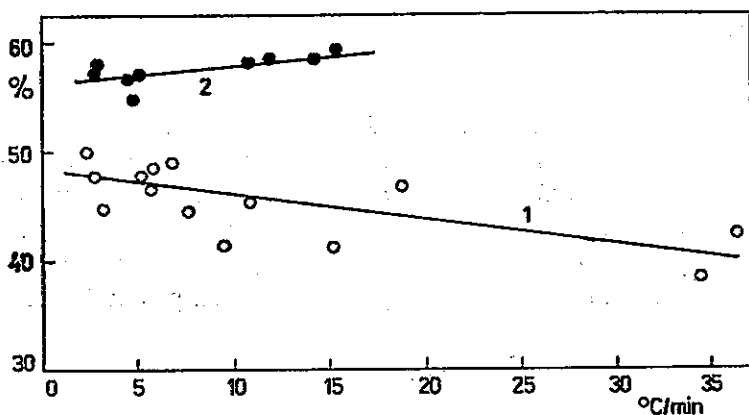
pórovitosti P_r' na $w_{350-550}$ pro obě uvažované varianty vsázky znázorňuje obrázek 10, závislost P_a na $w_{350-550}$ obrázek 11. Z těchto obrázků je zřejmé, že pórovitost koksu z vlhké vsázky byla vždy větší než ze vsázky suché, přičemž v případě vlhké vsázky rostly hodnoty P_r' i P_a s rostoucí $w_{350-550}$ a v případě suché vsázky klesaly. Jinými slovy, z hlediska mechanických vlastností koksu se příznivý vliv rychlosti ohřevu projevil v této



9. Závislost pevnosti koksu [v textu R_{20}^{500}] a jeho otěrnosti [v textu R_{10}^{500}] na rychlosti ohřevu v intervalu 350–550 °C suché [křivka 1, 1–1] a vlhké [2, 2–2] vsázky



10. Závislost pórovitosti koksu P_r ze suché (křivka 1) a vlhké (2) vsázky na rychlosti ohřevu v intervalu 350–550 °C

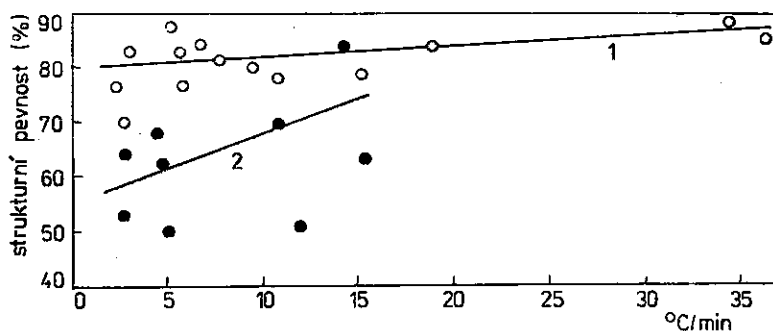


11. Závislost pórovitosti koksu P_a ze suché (křivka 1) a vlhké (2) vsázky na rychlosti ohřevu v intervalu 350–550 °C

souvislosti pouze u koksu ze zhuštěné vsázky, protože tyto vlastnosti jsou z užitého pohledu výhodnější při nižší pórovitosti a větší tloušťce stěn pórů.

Vliv rychlosti ohřevu na strukturální pevnost koksu z obou variant vsázky je patrný z obrázku 12. Jak u koksu ze suché, tak u koksu z vlhké vsázky byly získané experimentální body přisouzeny lineární tendenci růstu strukturální pevnosti s růstem $w_{350-550}$, protože statistický rozbor obou závislostí i intuitivní náhled poskytli přímkovou závislost. Zde se rychlost ohřevu projevila jako příznivý faktor z hlediska mechanických vlastností koksu.

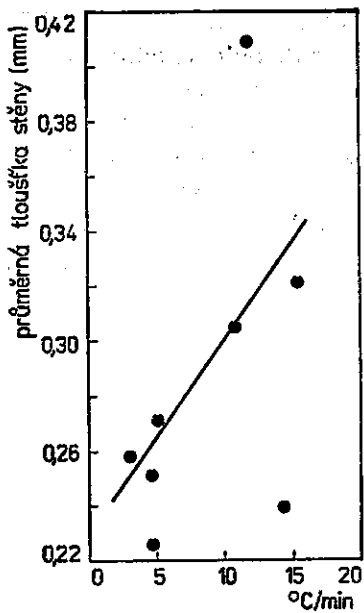
Jestliže u koksů z vlhké vsázky rostla strukturální pevnost při zvětšující se pórovitosti a rostoucí rychlosti ohřevu, pak bylo vhodné vyšetřit pórovitost koksu v oblasti velkých pórů, protože pórovitost koksu závisí na původní pórovitosti uhelné hmoty a na následném rozvinutí systému pórů při termochemických přeměnách a podle našich měření se vliv režimu koksování a hustoty vsázky projeví až v oblasti makropórů krajní velikosti [např. o poloměru větším než 0,075 mm], dobře pozorovatelných na snímcích lomových ploch koksů pořízených elektronovým skanovacím mikroskopem.



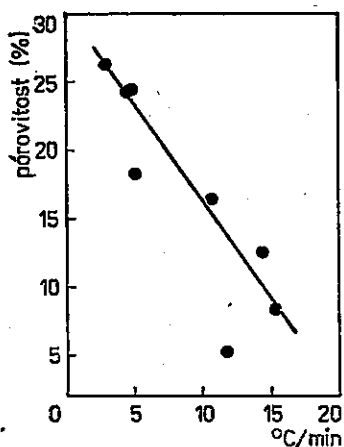
12. Závislost strukturální pevnosti koksu ze suché [křivka 1] a vlhké [2] vsázky na rychlosti ohřevu v intervalu 350–550 °C

V daném případě byla provedena analýza obrazu u snímků lomových ploch koksů z vlhké i suché vsázky, pořízených v padesátinásobném zvětšení přístrojem JEOL JXA 50A [Japonsko]. U většího počtu snímků jsme vyhodnocovali podíl plochy náležející pórům viditelným při uvedeném zvětšení a průměrnou vzdálenost mezi póry. Výsledky znázorňují grafy na obrázcích 13–16. U koksů z vlhké vsázky strmě klesal podíl pórů krajní velikosti s rostoucí rychlostí ohřevu a průměrná tloušťka stěny rostla (obr. 13 a 14).

U koksů ze suché vsázky rovněž strmě klesal podíl pórů krajní velikosti, avšak pouze do rychlosti ohřevu asi 6 °C/min, pak závislost stagnovala, jak ukazuje obrázek 16. Podobně jako u koksů z vlhké vsázky i zde rostla průměrná tloušťka stěny mezi póry s rostoucí rychlostí ohřevu uhelné vsázky. Tyto výsledky jsou důležité zejména pro hodnocení schopnosti koksu reagovat s oxidem uhličitým ve vysoké peci, což je důležitá technologická vlastnost (čím je koks reaktivnější, tím méně vhodný je pro použití ve vysoké peci). Lze říci, že schopnost koksu reagovat s CO₂ je tím větší, čím větší je podíl pórů krajní velikosti. Protože koksy vzniklé z vlhké i ze suché vsázky vykázaly pokles podílu uvažovaných



13. Průměrná tloušťka stěny hrubých pórů v závislosti na rychlosti ohřevu mezi 350–550 °C pro koks ze sypané vlhké vsázky

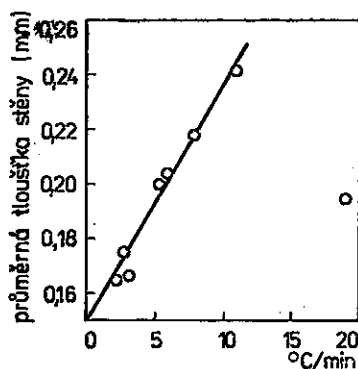


14. Pórovitost hrubých pórů v závislosti na rychlosti ohřevu mezi 350–550 °C pro koks ze sypané vlhké vsázky

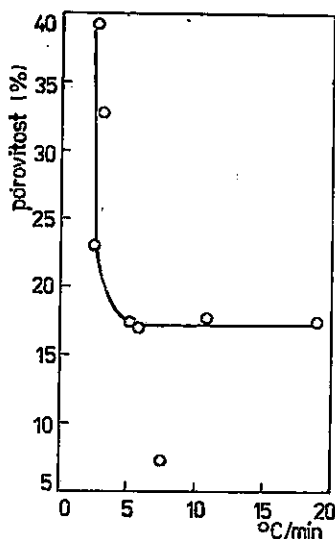
pórů s rostoucí rychlostí ohřevu, je zřejmé, že zvýšení rychlosti ohřevu pozitivně ovlivnilo reaktivitu koxsu (obr. 14 a 16). Zvýšení rychlosti ohřevu se pozitivně projevilo také růstem tloušťky stěn mezi póry, což přispívá k větší mechanické pevnosti koxsu. Vcelku lze říci, že zvýšení rychlosti ohřevu, např. ze 2–4 °C/min na 4–6 °C/min bylo příznivým ovlivněním intenzifikačního charakteru.

Doplněním diskutovaných grafů (obr. 13–16) je obrazová informace ilustrující příznivý vliv rychlosti ohřevu na pevnost texturní stavby koxsu

15. Průměrná tloušťka stěny hrubých pórů v závislosti na rychlosti ohřevu mezi 350–550 °C pro koksy ze sypané suché vsázky



16. Pórovitost hrubých pórů v závislosti na rychlosti ohřevu mezi 350–550 °C pro koksy ze sypané suché vsázky



(přil. I–IV) a dále tabulka 7 dokládající, že na chemické složení koksu neměla rychlost ohřevu ani hustota vsázky pozorovatelný vliv.

Hodnocení pyrolýzního plynu

Složení pyrolýzního plynu i jeho fyzikální vlastnosti se měnily především v závislosti na rychlosti ohřevu, hustota vsázky je ovlivnila velmi málo. U suché vsázky se v rozmezí $w_{350-550} = 2,3$ až $10,8$ °C/min v celkovém plynu prakticky neměnil obsah dusíku (okolo 0,5 %) a obsah CO (okolo 6 %); málo se měnil obsah etanu (1–1,5 %) a propanu (0,2–

Tabulka 7

Chemické složení koksů z pyrolýzy uhlí kódu 422 (hmot. %)

číslo pokusu	technická analýza			elementární analýza				
	W _a	A ^d	S _t ^d	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S _o ^{daf}	O _d ^{daf}
1	1,90	7,46	0,43	97,61	0,50	0,99	0,15	0,75
2	2,18	7,26	0,52	97,72	0,38	0,98	0,25	0,67
3	1,62	7,78	0,49	97,82	0,50	1,00	0,14	0,54
4	2,82	7,36	0,44	97,45	0,40	1,09	0,23	0,83
5	1,80	7,04	0,42	97,86	0,45	1,01	0,17	0,51
6	2,86	5,81	0,40	97,94	0,31	1,11	0,20	0,44
7	1,98	6,57	0,40	97,79	0,39	1,03	0,21	0,58
8	2,15	6,84	0,41	97,34	0,50	1,04	0,24	0,88
9	1,84	7,79	0,44	97,58	0,34	1,03	0,17	0,88
10	1,61	7,01	0,44	97,60	0,42	1,09	0,23	0,66
11	1,26	7,30	0,38	97,66	0,41	1,06	0,13	0,74
12	1,20	6,80	0,40	97,79	0,43	0,96	0,15	0,67
13	1,25	7,32	0,39	97,65	0,44	1,13	0,15	0,63
14	0,98	6,81	0,39	97,98	0,41	0,98	0,15	0,48
15	1,63	6,54	0,44	97,49	0,49	1,03	0,21	0,78
16	1,59	7,22	0,51	97,53	0,40	0,99	0,29	0,79
17	1,56	6,76	0,43	97,43	0,47	1,04	0,21	0,85
18	1,66	7,05	0,41	97,44	0,44	1,05	0,19	0,88
19	1,34	7,37	0,44	97,80	0,37	0,97	0,22	0,64
20	2,01	6,95	0,43	97,29	0,45	1,21	0,29	0,76
21	1,65	6,50	0,40	97,81	0,15	1,11	0,25	0,68
22	2,19	6,30	0,41	97,76	0,49	1,14	0,22	0,39
23	1,85	7,14	0,43	97,59	0,47	1,12	0,25	0,57

Čísla pokusů 1—14 náleží suché vsázce, 15—23 vlhké vsázce

0,5 %). Výrazně se měnil obsah vodíku, který vzrostl ze 64,75 na 69,01 % a obsah metanu, který poklesl z 25,78 na 21,03 %. Dále jsme pozorovali vzrůst obsahu etylénu s rostoucí $W_{350-550}$, a to z 0,07 na 0,24 %, obsahu propylénu z 0,14 na 0,41 % a konečně obsahu CO_2 z 0,41 na 1,21 %.

Důsledkem změn ve složení celkového plynu byla změna fyzikálních vlastností. Spalné teplo pokleslo se vzrůstem rychlosti v uvedeném rozmezí z 21,36 na 19,71 MJ/m³ a hustota z 0,29 na 0,27.

U vlhké vsázky se v rozmezí $W_{350-550} = 2,7-15,4$ °C/min v celkovém plynu opět prakticky neměnil obsah reakčního N_2 (okolo 0,5 %), málo se měnil obsah etanu (1,1—1,7 %) a propanu (0,3—0,6 %). Obsah vodíku vzrostl z 66,58 na 68,46 %, obsah metanu výrazně poklesl z 25,82 na 20,12 %. U etylénu jsme pozorovali pouze nevýrazný vzrůst obsahu s rostoucí $W_{350-550}$, a to z 0,21 na 0,5—0,7 %, zatímco propylén tuto tendenci nevykázal a jeho obsah byl vždy okolo 0,2 %. Obsah CO_2 s rostou-

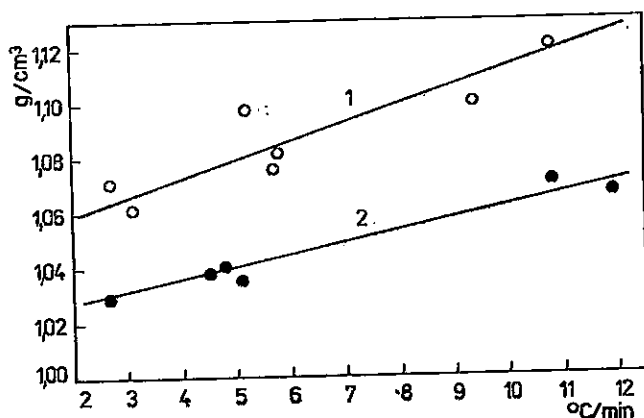
cí rychlostí ohřevu poněkud vzrostl, a to z 1,1—1,2 na okolo 2 %, obsah CO rovněž vzrostl, a to z 3,28 na 6,61 %.

Spalné teplo pokleslo v důsledku uvedených změn ve složení plynu s rostoucí $w_{350-550}$ v uvažovaném rozmezí z 21,30 na 19,82 MJ/m³, hutnota vzrostla z 0,27 na 0,29—0,30. Vcelku tedy změny způsobené vlivem rychlosti ohřevu na složení a fyzikální vlastnosti celkového pyrolýzního plynu nebyly zásadního rázu, což platí i o změnách v důsledku zhuštění vsázky.

Hodnocení surového bezvodého dehtu

Složení surového bezvodého dehtu (dehet) i jeho hustota se měnily jak v závislosti na rychlosti ohřevu, tak s hustotou vsázky. Tyto skutečnosti dokumentuje tabulka 8 (elementární analýza dehtů ze suché a vlhké vsázky) a obrázek 17.

17. Závislost hustoty surového bezvodého dehtu z pyrolýzy uhlí kódu 422 na rychlosti ohřevu v intervalu 350—550 °C
Křivka 1 — dehty ze suché vsázky, 2 — dehty z vlhké vsázky



Z údajů (tab. 8) je zřejmé, že procentický obsah vodíku H^d byl u dehtů z vlhké vsázky při stejných $w_{350-550}$ vždy vyšší než u dehtů ze vsázky suché. V obou případech jsme zaznamenali jeho pokles s rostoucí rychlostí ohřevu: u vlhké vsázky z 8,32 % hmot. při $w_{350-550} = 2,7$ °C/min na 7,72 % hmot. při $w_{350-550} = 15,4$ °C/min, u suché vsázky ze 7,98 % hmot. při $w_{350-550} = 2,3$ °C/min na 7,16 % hmot. při 10,8 °C/min.

Obsah síry S^d prakticky nezávisel na způsobu přípravy vsázky a na rychlosti ohřevu a pohyboval se okolo 0,2 % hmot.

Obsah dusíku N^d vykázal dosti velký rozptyl, zdá se však, že jeho závislost na hustotě vsázky i rychlosti ohřevu byla nevýrazná. Jeho obsah kolísal nejčastěji okolo 1 % hmot.

Obsah uhlíku C^d roste s rostoucí rychlostí ohřevu, u dehtů ze suché vsázky však méně výrazně než u dehtů ze vsázky vlhké. Dehty z vlhké vsázky obsahovaly vždy více C^d než dehty ze vsázky suché.

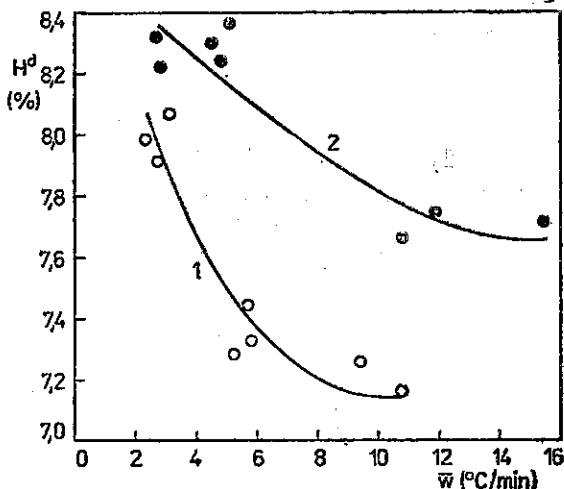
Z obrázku 17 je patrné, že hustota uvažovaných dehtů závisela jak na způsobu přípravy vsázky, tj. na její hustotě, tak na rychlosti ohřevu

Tabulka 8

Elementární analýza dehtů ze suché a vlhké vsázky uhlí kódu 422 (hmot. %)

číslo pokusu	$w_{350-550}$ [°C/min]	H^d	C^d	N^d	S^d
1	2,3	7,98	85,03	1,35	0,21
2	2,7	7,91	84,40	1,18	0,22
3	3,1	8,07	86,06	1,02	0,23
4	5,2	7,28	85,78	1,04	0,19
5	5,7	7,44	84,71	1,63	0,22
6	5,8	7,32	84,93	0,86	0,23
9	9,4	7,26	84,78	1,03	0,23
10	10,8	7,16	85,00	0,90	0,26
15	2,7	8,32	85,48	0,81	0,16
16	2,9	8,22	84,93	0,96	0,31
17	4,5	8,30	85,68	0,87	0,20
18	4,8	8,24	85,82	0,97	0,23
19	5,1	8,37	86,16	0,76	0,24
20	10,8	7,66	85,19	1,55	0,23
23	15,4	7,72	86,28	0,95	0,22

Čísla pokusů 1–10 náleží suché vsázce, 15–23 vlhké vsázce



18. Závislost obsahu vodíku v surovém bezvodém dehtu na rychlosti ohřevu suché (křivka 1) a vlhké [2] vsázky

v intervalu 350—550 °C. Vyšší hustotu vykazovaly dehty ze suché vsázky (1,06—1,12 g/cm³ oproti 1,03—1,07 g/cm³ pro dehty z vlhké vsázky).

Ze sledovaných charakteristik má největší vypovídací schopnost zřejmě H^d a hustota dehtu. Měření obou se dobře doplňovala: růst hustoty dehtu provázal pokles obsahu vodíku H^d, jak je zřejmé z porovnání závislosti na obrázku 17 a 18.

Uvažovaný jev nelze hodnotit bez podrobného rozboru spekter NMR a infračervených spekter. Je pravděpodobné, že rostoucí rychlost ohřevu v intervalu plasticity má za následek růst aromaticity vzniklého dehtu v polokoksu a růst rozdílu rychlostních konstant vzniku dehtu z tepelně aktivovaného uhlí a rozkladu dehtu na plyn a primární polokoks s teplotou.

Závěry

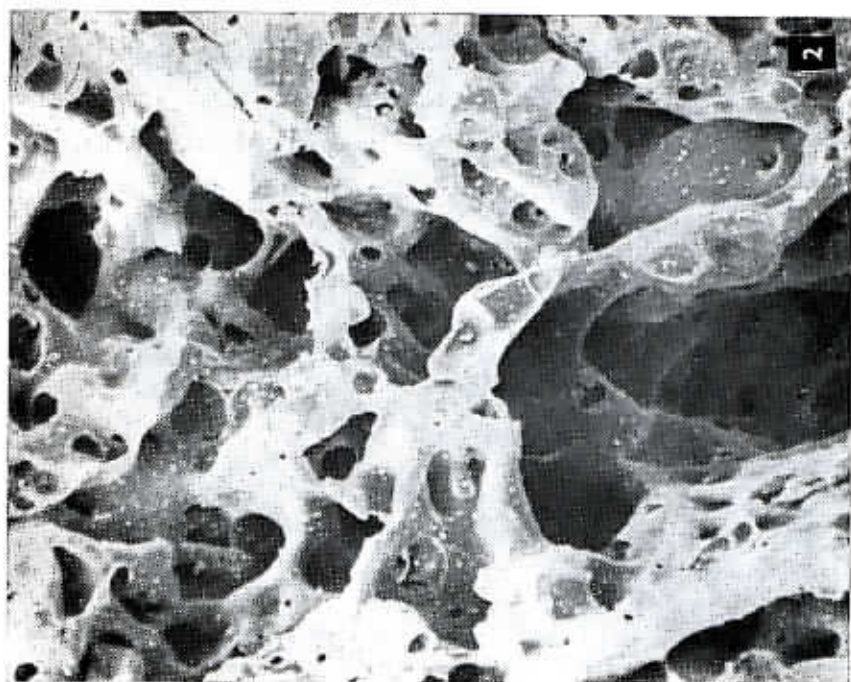
1. Rychlost ohřevu vsázky ovlivňuje distribuci uhelné hmoty mezi plyn, dehet a koks.
2. Rychlost ohřevu i hustota vsázky ovlivňuje pórovitost vzniklého koksu, přičemž s rostoucí rychlostí ohřevu roste pórovitost koksu z vlhké vsázky, avšak klesá pórovitost koksu ze vsázky suché. Tento poznatek má význam především z hlediska hodnocení mechanických vlastností koksu za studena, protože ty závisí mj. i na pórovitosti stanovené podle ČSN, nebo hodnocené izolační parafínovou metodou či metodou zaplňování pórů vodou. Z hlediska hodnocení reaktivity koksu a mechanických vlastností po reakci s CO₂ má význam spíše pórovitost hrubých pórů, tj. pórů v oblasti největších makropórů, hodnocená analýzou obrazu. Tato pórovitost u koksů z vlhké i suché vsázky klesá s rostoucí rychlostí ohřevu, což vytváří předpoklad pro snížení reaktivity a zlepšení mechanických vlastností koksu po reakci s CO₂ působením vyšší rychlosti koksování.
3. Rychlost ohřevu a zhuštění vsázky zvětšuje strukturní pevnost koksu a průměrnou tloušťku stěn pórů.
4. Vliv rychlosti ohřevu a zhuštění vsázky na složení a fyzikální vlastnosti pyrolýzního plynu je malý a změny nejsou zásadního rázu.
5. Rychlost ohřevu a zhuštění vsázky ovlivňují vlastnosti dehtu, protože zvyšují hustotu a mění jeho složení.

K tisku doporučili A. Dubanský a V. Káš

Literatura

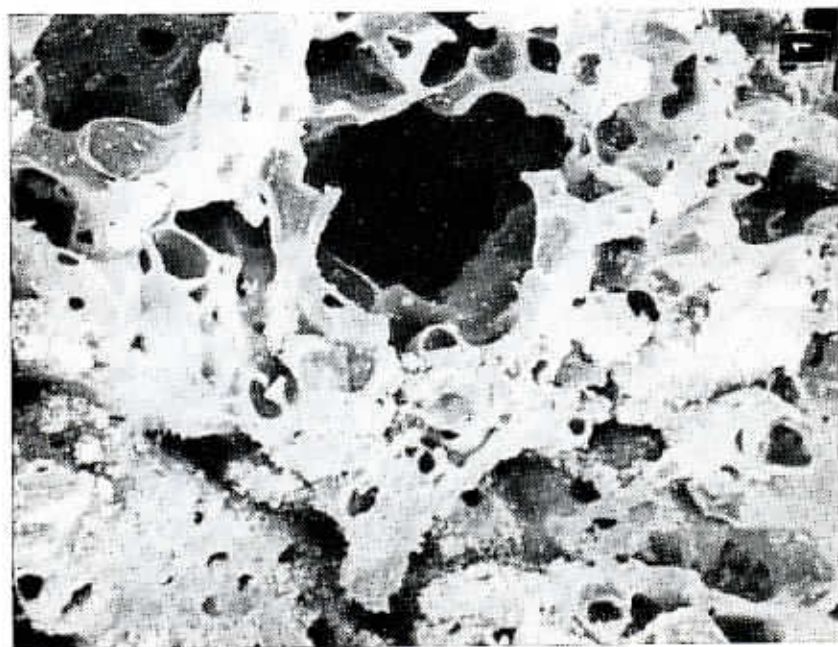
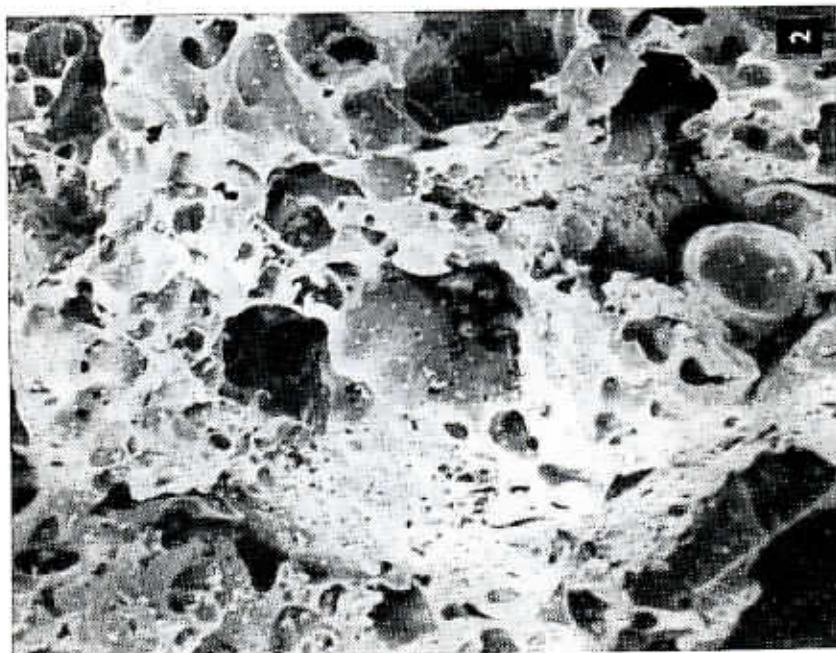
- Buchtele, J. - Brož, L. - Fiala, B. - Pecha, J. (1983): Tvorba kapalných pyrolýzních produktů a jejich vlastností. — Uhlí, 31, 9, 343—346. Praha.
- Buchtele, J. - Brož, L. - Hájek, M. - Straka, P. (1984): Vliv tepelného režimu koksovacího procesu na množství a vlastnosti produktů. — Acta montana, 66, 71—120. Praha.
- Buchtele, J. - Hájek, M. (1985): Vliv rychlosti ohřevu na fyzikální vlastnosti koksu z laboratorního modelového koksování. — Uhlí, 33, 9, 344—349. Praha.
- Echterhoff, H. (1962): Der Einfluß der Verkokungsgeschwindigkeit und der Koksendtemperatur auf die Eigenschaften des Kokes. — Glückauf, 98, 10, 567—577. Essen.
- Gluzman, L. D. - Edel'man, I. I. (1957): Laboratornyj kontrol koksochimičeskogo proizvodstva. — Metallurgizdat. Char'kov.
- Grjaznov, N. S. (1976): Osnovy teorii koksovanija. — Metallurgija. Moskva.
- Košina, M. - Heppner, P. (1984): Vlastnosti uhlí v koksovorném procesu. — Ústav pro výzkum a využití paliv. Praha.
- Patrick, J. W. (1981): Studies of the factors controlling the formation and development of the porous structure of coke. — Information symposium Coke oven Techniques. Luxembourg.
- Sironi, G. (1981): Coke and coal in the changing technology of the blast furnace. — Information symposium Coke oven Techniques. Luxembourg.
- Straka, P. - Buchtele, J. (1983): Vliv rychlosti ohřevu černých uhlí na obsah síry v koksech. — Chem. Prům., 33, 5, 240—243. Praha.

121
190



1. Sušimek lomové plochy koksu ze sypané vlhké vsázky uhlí kódu 422 vzniklého při rychlosti ohřevu 2,9 °C/min. Zvětšeno 50 \times , rustrovací elektronový mikroskop. Snímky v příl. I, II a sušimek 1 v příl. III byly pořízeny rovněž z koksu z vlhké vsázky, stejným způsobem, avšak koksy se liší hodnotou rychlosti ohřevu, při které byly získány

2. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 4,0 °C/min.



1. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 5,1 °C/min
2. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 11,9 °C/min



1. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 14,3 °C/min
2. Snímek lomové plochy koksu ze sypané suché vsázky uhlí kódu 422 vzniklého při rychlosti ohřevu 2,7 °C/min.
Zvětšeno 50×, zastrovací elektronový mikroskop. Snímky v příl. IV byly pořízeny rovněž z koksu ze suché vsázky, avšak koksy
se liší hodnotou rychlosti ohřevu, při které byly získány



Všechny fotografie P. Štenke



1. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 5,2 °C/min
2. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 7,7 °C/min

Pyrolysis of coal in the Ostrava-Karviná district

(Summary of the Czech text)

Pavel Straka

Received July 13, 1987

For the use of marginal, less readily coking coal types it is necessary to investigate more profoundly their properties, notably those related to the coke-forming process. In the described case, less readily coking coal (international code 422) from the Ostrava-Karviná district was pyrolyzed on a model coking unit with programmed regime of heating of coal charge, with capture of all products, and with automatic non-stop scanning of temperatures in the wall and in the axis of the pyrolysis reactor, as well as in the space under the stopper of the reactor (where volatile pyrolysis products were escaping). The influence of the velocity of heating of coal and of the density of the coal charge on the physical properties and on the chemical composition of the coke, gas, and tar, and the mass balance of the coking process (primary products), and finally the influence of the mentioned parameters on the texture of coke were measured.

The heating velocity of the coal influenced the distribution of the coal substance among the pyrolysis products — gas, tar, and coke — notably between gas and tar. An important role was played here by the value of the volume velocity of the outflow of crude gas from the reactor and the temperature difference between the wall and the inner part of the reactor at high velocity of heating. The heat disintegration of the substances released by pyrolysis occurred in the layer of the coal charge and not in the space under the stopper of the reactor. The products can then be characterized as primary products.

The coke that had been formed at dry charge — top charging method (i.e. a charge with higher density) had a greater mechanical strength and structural strength and lesser abrasability than the coke from the wet charge (top charging method). The increase of the velocity of heating of coal caused an increase of the structural strength of the resulting coke.

From the viewpoint of using coke in the blast furnace process, the reactivity of coke to carbon dioxide is very significant; it is determined

to a great extent by the proportion of coarse pores, i.e. of pores in the area of the largest macropores. The proportion of coarse pores was evaluated by using photographs of the fracture surface of cokes from the scanning electron microscope and by the subsequent analysis of the image. The proportion of coarse pores decreases (in cokes of the wet and also dry charge) with the increasing velocity of the heating. It hence results that with the increasing velocity of the heating of coal the reactivity of the obtained coke decreases (in less readily coking coal), which also provides a favourable prerequisite for the improvement of the mechanical properties of coke after the reaction with CO_2 in the blast furnace process.

The higher velocity of the heating of coal and the greater density of the charge (together with the higher structural strength) increase the average thickness of the pore walls of the resulting coke.

The influence of the velocity of heating of the coal and of the increased density of the charge on the composition and physical properties of the obtained pyrolysis gas was small and the changes were not of a fundamental character. Also the chemical composition of the coke did not substantially change in consequence of the change of the considered parameters. On the contrary, the velocity of the heating and the densifying of the charge distinctly influenced the properties of the resulting tar, because the higher density of the charge caused an increase of the density of tar, the increase of its aromaticity and the change of its composition.

Přeložila H. Šilarová

Explanation of tables

- Table 1. Characterization of the code 422 coal from the Československá armáda Mine, Ostrava-Karviná district.
- Table 2. Conditions of the pyrolysis of the coal samples used.
- Table 3. Mass balance of the code 422 coal pyrolysis for dry charges.
- Table 4. Mass balance of code 422 coal pyrolysis for wet charges (approx. 11 % water content).
- Table 5. Texture characterizations and mechanical properties of cokes at dry charge of code 422 coal.
- Table 6. Textural characterizations and mechanical properties of cokes from wet charge of code 422 coal.
- Table 7. Chemical composition of cokes from pyrolysis of code 422 coal.
- Table 8. Elementary analysis of tars from the dry and wet charges of code 422 coal.

Explanation of text-figures

1. Heating curves at code 422 coal pyrolysis.
A — course of temperature near wall of reactor, B — in axis of reactor, C — under stopper of reactor.
2. Curve of degasification of code 422 coal. The gas volume was recorded at laboratory temperature.
3. Dependence between the yield of gas (curve A), of crude anhydrous tar (B) and reaction water (C) on the velocity of the heating of the dry charge.
4. Dependence of the average volume velocity of the outflow of crude gas from the reactor [$v_{vol.}$] at pyrolysis of dry charge on the velocity of heating.
After exceeding the velocity of about 6°C/min the $v_{vol.}$ began to stagnate (it limited).
5. Similar dependence as in fig. 4, here for wet charge.
6. Dependence of the yield of gas (curve A), of crude anhydrous tar (B), and reaction water (C) on the velocity of heating in the 350–550°C interval for wet charge.
7. Dependence of the mean grain of unstabilized total coke (mm) on the velocity of the heating within the 350–550°C interval of the dry (curve 1) and wet (2) charges.
8. Proportion of coking dust (0–10 mm) in the unstabilized total coke in dependence on the velocity of heating in the interval 350–550°C of dry (curve 1) and wet (2) charges.
9. Dependence of the strength of coke [in text $R_{20}^{5.0}$] and its abrasability [in text R_{10}^{500}] on the velocity of heating in the interval 350–550°C of the dry (curve 1, 1–1) and wet (2, 2–2) charges.
10. Dependence of the porosity of coke P_r' of the dry (curve 1) and the wet (2) charges on the velocity of heating in the 350–550°C interval.
11. Dependence of the porosity of coke P_a from the dry (curve 1) and wet (2) charges on the velocity of heating in the 350–550°C interval.
12. Dependence of the structural strength of coke from the dry (curve 1) and wet (2) charges on the velocity of heating in the 350–550°C interval.
13. Average thickness of the wall of coarse pores in dependence on the velocity of heating between 350–550°C for the cokes from the wet charge (top charging method).
14. Porosity of the coarse pores in dependence on the velocity of heating between 350–550°C for cokes from the wet charge (top charging method).
15. Average thickness of the wall of the coarse pores in dependence on the velocity of heating between 350–550°C for cokes from the dry charge (top charging method).
16. Porosity of coarse pores in dependence on the velocity of heating between 350–550°C from the dry charge (top charging method).
17. Dependence of the density of the crude anhydrous tar from code 422 coal pyrolysis on the velocity of heating in the 350–550°C interval. Curve 1 — tars from dry charge, 2 — tars from wet charge.
18. Dependence of the content of hydrogen in the crude anhydrous tar on the velocity of heating of the dry (curve 1) and wet (2) charges.

Explanation of plates

Pl. I

1. Picture of fracture surface of coke from the wet charge of code 422 coal (top charging method) at heating velocity 2.9 °C/min — $\times 50$. Scanning electron microscope. Photographs on pls. I, II and photograph 1 on pl. III were also made from cokes from wet charge, in the same way, but the cokes differ in the value of the heating velocity at which they were obtained.
2. Fracture surface of coke — velocity of heating 4.8 °C/min.

Pl. II

1. Fracture surface of coke — velocity of heating 5.1 °C/min.
2. Fracture surface of coke — velocity of heating 11.9 °C/min.

Pl. III

1. Fracture surface of coke — velocity of heating 14.3 °C/min.
2. Fracture surface of coke from the dry (top charging method) charge from the code 422 coal formed at velocity of heating of 2.7 °C/min. $\times 50$, scanning electron microscope. Photos on pl. IV were also made from cokes of the dry charge, but the cokes differ in the velocity of heating at which they were obtained.

Pl. IV

1. Fracture surface of coke — velocity of heating 5.2 °C/min.
2. Fracture surface of coke — velocity of heating 7.7 °C/min.

All photographs by the author

Пиролиз угля из Остравско-Карвинского угленосного района

Модельный пиролиз хуже коксующегося угля из Остравско-Карвинского угленосного района показал, что скорость нагрева угольной загрузки влияет на распределение угольной массы в отдельных продуктах, прежде всего в газе и смоле, на пористость кокса, наличие крупных пор, структурную прочность и толщину стенок пор. На физические свойства образовавшегося газа скорость нагрева влияет лишь незначительно, а наоборот плотность и состав смолы довольно значительно изменяются в зависимости от изменений этого параметра. Плотность загрузки оказывает принципиальное влияние на наличие крупных пор (следовательно, также на реактивность кокса), как показал анализ плоскостей излома кокса, а также на толщину стенок пор, что имеет значение для оценки механических свойств кокса после реакции с углекислым газом в течение доменного процесса. В результате повышения плотности загрузки повысилась плотность образовавшейся смолы и изменился ее состав, а физические свойства и состав газа изменились лишь незначительно.

Přeložil A. Kríž

Sbor. geol. věd	Technologie, geochemie, 24	Str. 181—208	6 obr.	4 tab.	— přil.	Praha 1989 ISSN 0036—5300
--------------------	-------------------------------	-----------------	-----------	-----------	------------	------------------------------

Automatizovaný systém rentgenové difrakční analýzy

Automatized system of the X-ray diffraction analysis

Ivo Šanc¹

Předloženo 28. května 1987

*X-ray diffraction analysis
Qualitative analysis
Quantitative analysis
Computers*

Šanc, I. [1989]: Automatizovaný systém rentgenové difrakční analýzy. — Sbor. geol. věd, Technol. Geochem., 24, 181—208. Praha.

V ý t a h: V rentgenové strukturální laboratoři Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře byl vytvořen automatizovaný systém rentgenové difrakční analýzy. Jeho přístrojovým základem je rentgenový difraktometr HZG 4/B a mikropočítač Robotron A 5120. Součástí programového vybavení jsou programy, které řídí difraktometr a ukládají data na pružný disk, a programy, které zpracovávají naměřená data. Automatizováno je vyhodnocení rtg.-difrakční křivky (vyhledání difrakčních maxim, změření jejich výškových a integrálních intenzit, korekce na posun) a kvalitativní a kvantitativní fázová analýza. Článek popisuje algoritmy jednotlivých programů, popisuje strukturu a typy používaných datových souborů a uvádí některé výsledky ověřování jednotlivých složek systému.

¹ Ústav nerostných surovin, Vítězná 425, 284 03 Kutná Hora

Úvod

Cílem vývoje programů pro rtg.-difrakční analýzu bylo vytvořit takový metodický systém, který by umožnil rychlou, přesnou a ekonomicky výhodnou metodu kvalitativní a kvantitativní fázové analýzy geologických vzorků, nerostných surovin a produktů jejich zpracování. Taková metoda není v současné době myslitelná bez počítačového zpracování dat, resp. bez experimentu řízeného mikropočítačem. Navržený systém je obdobou moderních práškových rtg.-difraktometrů západní produkce, navíc obohacený o komponenty zaměřené na fázovou analýzu geologických materiálů, tj. obohacený o soubory standardních dat běžně sledovaných minerálů. Programový systém byl vyvíjen s ohledem na omezenou kapacitu operační paměti použitého mikropočítače. Důležitým kritériem při vývoji byla i možnost snadné a jednoduché obsluhy operátorem. Vy-

vinutý systém je vhodný jak pro zpracování velkých sérií běžných provozních vzorků, tak i pro speciální měření, jejichž cílem je dosažení vysoké přesnosti (data pro výpočet přesných mřížkových parametrů, detailní krystalografické studium apod.).

Technické vybavení (hardware)

Automatizovaná rtg.-metodika byla vyvíjena na univerzálním práškovém rtg.-difraktometru HZG 4/B s pomocí zařízení pro sběr a předzpracování dat (mikropočítač) Robotron A 5120. Přenos signálů mezi rtg.-difraktometrem a mikropočítačem byl technicky zajištěn stykovou jednotkou, vyvinutou pro tento účel v Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře. Toto zařízení zkonstruoval inž. B. Špaček.

Mikropočítač Robotron A 5120 pracuje při automatizované rtg.-difrakční analýze v konfiguraci:

- základní jednotka 64 KB paměti RAM + 48 KB rozšíření operační paměti RAM
- alfanumerický displej 1 KB (16 řádků à 64 znaků), úhlopříčka 31 cm
- klávesnice T-K 7636
- sériová tiskárna Robotron 1152 (rychlost tisku 30 znaků/s, šířka lepoprela 12—60 cm, typový kotouč)
- 3 jednotky pružných disků MOM 3200 (osmipalcové soft-sektorované diskety s jednoduchou hustotou), záznam je prováděn ve standardu ISO/TC97/SCII. Přenosová rychlost je 250 kbit/s
- přenos dat umožňující použití sériového komunikačního rozhraní dvojího typu: a) modemové rozhraní CCITT V.24, b) proudová smyčka IFSS.

Robotron A 5120 pracuje se specifickým operačním systémem SIOS. Tento operační systém byl vyvinut výrobcem mikropočítače VEB Robotron Dresden a je průběžně modernizován. Operační systém SIOS zabírá přibližně 32 KB operační paměti. Zbytek do 64 KB je volně přístupný uživateli (v případě rozšíření operační paměti celých 64 KB). Součástí standardního programového vybavení mikropočítače je i interpret příkazů BASIC, který je nahráván do uživatelské oblasti operační paměti. Interpret BASIC je v automatizovaném systému rtg.-difrakční analýzy využíván při zpracování naměřených dat.

Operační systém SIOS podporuje práci s vnějšími pamětovými médii — s pružnými disky. Pro editování programů, práci s pružnými disky, překlad programu z makroassemblerového jazyka do strojového kódu a další nutné úkony jsou dodávány příslušné služební a pomocné programy.

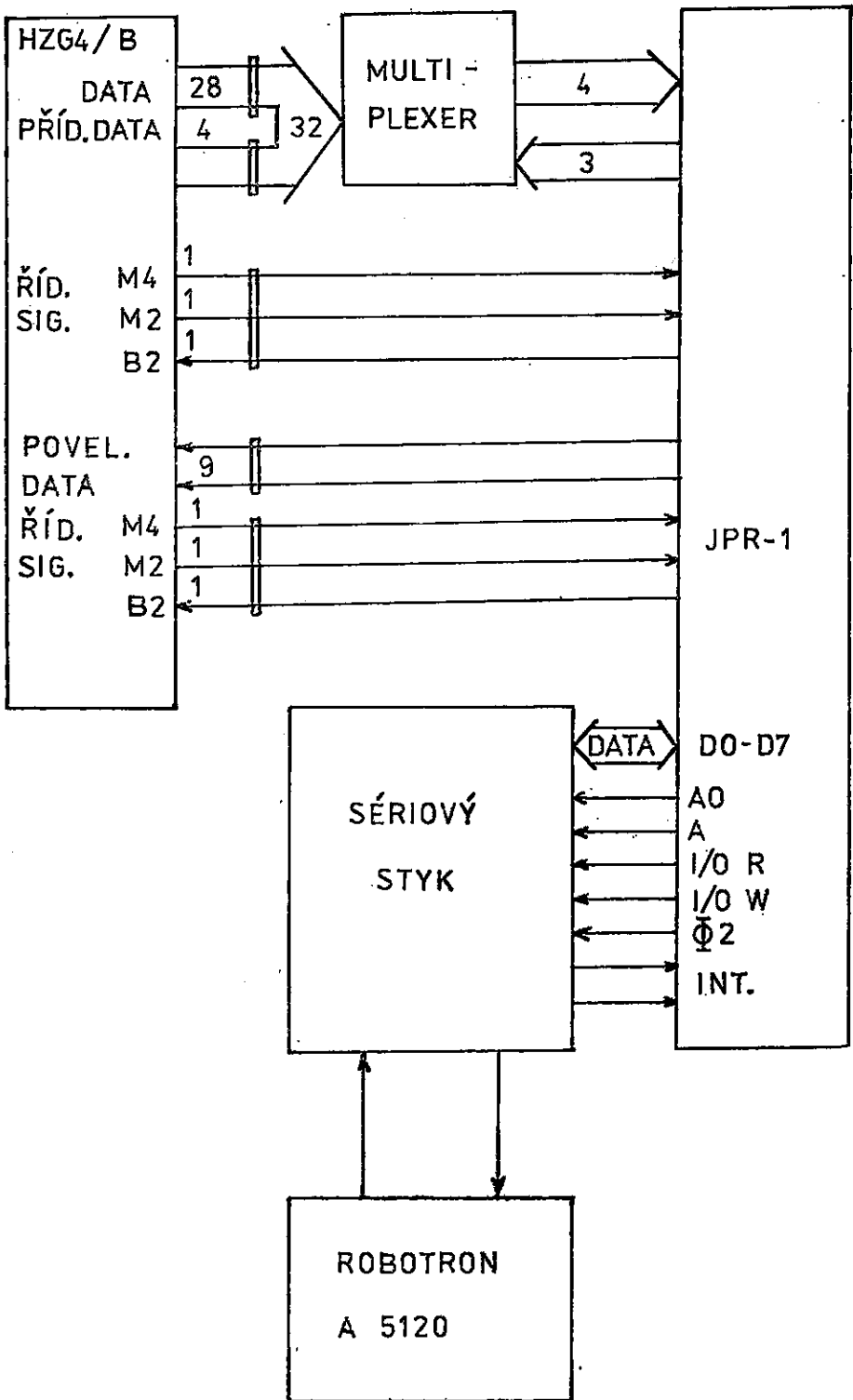
Účelem stykové jednotky, která je další součástí technického vybave-

ní, je vhodně transformovat vstupní a výstupní signály difraktometru HZG 4/B a předávat je mikropočítači, resp. je z mikropočítače přejímat. Styková jednotka vzhledem k difraktometru vysílá a přijímá data v paralelním tvaru podle normy NDR SI 1.2 a vzhledem k mikropočítači asynchronně v sériovém tvaru s proudovou smyčkou 20 mA. Základ stykového zařízení tvoří jednotka programového řízení JPR-1 s mikroprocesorem MHB 8080 A, která je doplněna multiplexorem vstupních dat a obvodem sériového styku typu MHB 8251. Program, který je fyzicky umístěn v paměti typu EPROM, zajišťuje správnou koordinaci přenosu dat mezi oběma zařízeními. Náznornou informaci o konfiguraci stykové jednotky poskytuje blokové schéma (obr. 1). Celé stykové zařízení je umístěno ve skříni elektroniky difraktometru a je napájeno z jeho zdroje. Vlastní signály sériového styku přenášejí 4 vodiče zapojené přes optoelektronický člen. Z toho vyplývá galvanické oddělení systému HZG 4/B a Robotronu A 5120. Vlastnosti celého stykového zařízení jsou programově měnitelné.

Rentgenový práškový difraktometr HZG 4/B je výrobkem VEB Präzisionsmechanik Freiberg (NDR). Základními jednotkami přístroje jsou: generátor vysokého napětí TuR M62, dvě pracovní místa s rentgenkami, skříň zpracování signálu, skříň ručního ovládání goniometru a periferní jednotka se snímačem děrné pásky a malou tiskárnou.

Pro fázovou difrakční analýzu polykrystalických materiálů je hlavní rentgenové pracoviště vybaveno goniometrem C. Rozsah měřených úhlů 2θ je -125° až $+155^\circ$. Poloměr fokusační kružnice je měnitelný: 250 ± 25 mm. Goniometr je vybaven krokovým motorem (velikost kroku = $0,001^\circ 2\theta$). Proveditelné je spřažení os 2θ a ω v poměru 2:1, nebo je možné kteroukoli z os fixovat a pohybovat druhou osou. Výrobce zaručuje přesnost měření $\pm 0,005^\circ$ a reprodukovatelnost nastavení úhlu $0,002^\circ$. Monochromatizace rtg.-záření je prováděna β -filtry, jejichž sada je součástí clonového systému rentgenky. Součástí goniometru je kromě systému horizontálních a vertikálních clon (Sollerovy clony, štěrbin) i automatický měnič vzorků a automatický měnič clon. Automatický měnič vzorků provádí výměnu vzorků uložených v deseti pozicích otočného měniče. Vzorek je během měření ve vertikální poloze. Automatický měnič clon umožňuje výměnu divergenční clony (nastavení jedné ze tří štěrbin). Goniometr je rovněž vybaven rotačním držákem preparátu, který má samostatný pohon. Difraktované záření je měřeno proporcionálním detektorem VA-Z-522, případně scintilačním detektorem BDS-6, který je rovněž dodáván s HZG 4/B.

Automatizace rtg.-difrakční analýzy nevyžaduje žádné konstrukční úpravy rtg.-difraktometru. Pouze místo periferní jednotky je zapojena styková jednotka s mikropočítačem Robotron A 5120.



1. Blokové schéma stykového zařízení

Programové vybavení

Všechny součásti programového vybavení byly vytvořeny pro popsání konkrétní uspořádání HZG 4/B a Robotronu A 5120. Využívají některých algoritmů popsaných v odborné literatuře a jejich základem jsou známé a ověřené postupy rtg.-difrakční fázové analýzy a numerického zpracování dat. Důležitým faktorem při vývoji programů byla omezená kapacita operační paměti mikropočítače (ca 9 KB při práci s interpretem příkazů BASIC). Programové vybavení je tudíž složeno ze segmentů nepřesahujících 9 KB, přičemž se široce využívá možnosti řetězení jednotlivých programů a programy jsou orientovány na využití vnějších paměťových médií (pružných disků).

Programy pracující se stykovou jednotkou jsou psány v makroassemblerovém jazyce MABS. Jsou to programy zajišťující řízení goniometru a sběr dat na pružný disk (dále v textu bude pružný disk označován jako FD), případně zobrazení naměřených dat na obrazovce. Veškeré další zpracování dat uložených na FD včetně kvalitativní fázové analýzy i výpočtu kvantitativního složení jsou prováděny prostřednictvím interpretu BASIC.

Řízení goniometru a sběr dat na pružný disk

Podstatou řízení goniometru mikropočítačem je odeslání řídicích signálů ovládací jednotce goniometru. Tyto řídicí signály jsou dány 26 znaky tzv. instrukční věty. V instrukční větě jsou obsaženy všechny údaje potřebné pro spuštění goniometru a pro vlastní měření. Struktura instrukční věty je udána v tabulce 1. Jako instrukční větu lze vyslat i jediný znak „E“, kterým lze měření ukončit a přivést HZG do stavu, kdy lze vyslat další instrukční větu.

Formát řídicích signálů je v programu deklarován statickým definičním blokem DDB a pro parametry styku jsou vyhrazena příslušná paměťová místa. Obdobně jsou deklarovány i datové signály, které jsou prostřednictvím stykové jednotky čteny z číslicového výstupu HZG. Z HZG je čteno po ukončení měření jednoho kroku 30 znaků, z nichž prvních 18 je významových. Struktura datových signálů je uvedena v tabulce 2.

Nutnou součástí všech programů pro sběr dat z HZG je kombinace transportních operací, které z 30 znaků datového signálu vybírají údaj o počtu impulsů.

Pro sběr dat z HZG a jejich uložení na FD bylo vytvořeno několik variant programů, lišících se ve způsobu zadání instrukčních vět, v počtu znaků vyhrazených pro jeden datový údaj a v dalších parametrech. Těm-

Tabulka 1

Struktura instrukční věty pro řízení goniometru mikropočítačem

pozice	znaky	význam
1.—2. byte	BM	označení začátku věty pro měření
3. byte	0...9	číslo vzorku na automatickém měniči
4.—8. byte	00000... ...18000	počáteční úhel měření
9.—13. byte	00000... ...18000	konečný úhel měření
14. byte	1...7	kód rychlosti měření, resp. velikosti kroku
15. byte	0...7	kód způsobu pohybu detektoru před měřením a během měření
16. byte	0...9	počet opakování měření
17. byte	1, 2	kód předvolby při krokovém měření čas nebo počet impulsů
18.—23. byte	000000.. ..999999	předvolená hodnota času nebo počtu impulsů
24. byte	0, 1	kód změny filtru před detektorem
25. byte	1, 2, 3	kód clony na automatickém měniči clon
26. byte	W	označení konce instrukční věty

to rozdílům odpovídají také různé varianty následných programů pro zpracování krokových rtg.-difrakčních dat.

Pro sběr dat při běžném rtg.-měření jednoho vzorku slouží např. program SBER4. Tento program vybírá z datových signálů 4 znaky udávající počet impulsů. Tyto hodnoty sekvenčně ukládá do datového souboru na FD. Předpokládá se, že počet impulsů v jednom kroku měření je menší než 10 000. Program je určen pro běžné provozní využívání a je zaměřen na úsporu místa na FD. Díky tomu, že záznam je prováděn do blokováného souboru (logická délka věty = 4 byty), lze na jedné straně FD uchovat kompletní krokový záznam ca 55 vzorků měřených v rozsahu 4—60° 2 theta s velikostí kroku 0,05°. Do téhož souboru jako data jsou ukládány i údaje o vzorku (název atd.) a některé parametry měření. To značně zvyhodňuje zpracování dat a snižuje možnost záměny vzorků a zároveň zjednodušuje počítačovou evidenci při vytváření databanky naměřených dat. Postup operací a zjednodušený algoritmus programu jsou znázorněny vývojovým diagramem na obrázku 2.

Po spuštění programu je nastaven směrnik na konec datového souboru s daty z minulých měření. Před startem měření vloží operátor na

Tabulka 2

Struktura datových signálů z rtg.-difraktometru HZG 4/B

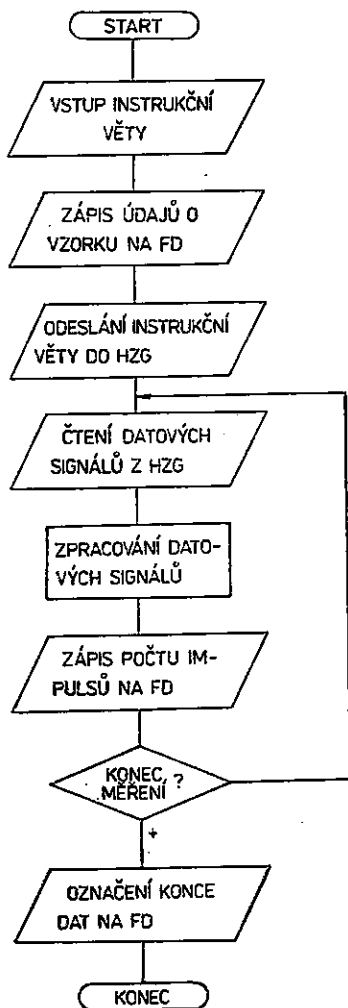
pozice	význam
1. byte	indikace, že následuje údaj o počtu impulsů
2.—8. byte	počet naměřených impulsů v jednom kroku
9. byte	prázdný znak
10. byte	indikace, že následuje údaj o době měření v jednom kroku
11.—17. byte	doba měření v jednom kroku
18. byte	prázdný znak
19.—30. byte	náhodné znaky

pokyn z obrazovky třímístný kód vzorku pro zápis na FD. Pod tímto kódem je posléze v programech pro zpracování dat vyhledáván záznam příslušného vzorku. Dále se vkládá 32 znaků, jimiž lze libovolně označit vzorek. Těchto 32 znaků je sekvenčně zapsáno do osmi datových vět do souboru, do něhož jsou poté zapisována měřená data. Po názvu vzorku vkládá operátor na pokyn z obrazovky jednotlivé položky instrukční věty. Počáteční a konečný úhel měření je rovněž zapsán do datového souboru na FD dvěma větami následujícími za označením vzorku. Po vyslání instrukční věty do HZG se nastaví goniometr do výchozí polohy a začíná krokové měření. Na obrazovce mikropočítače se zobrazí příslušné komentáře o průběhu programu a jsou čtena data z HZG. Počet impulsů je sekvenčně zapisován na FD. Aktuální poloha ramene detektoru je porovnávána se zadaným koncem měření. V případě nerovnosti se provádí měření na dalším kroku. Je-li dosaženo konce měření, zapíše se do datového souboru identifikační koncová věta, do HZG se odešle koncová instrukční věta „E“, uzavře se datový soubor a program končí.

Další variantou programu pro sběr dat a řízení goniometru je např. program SIAND, který automaticky provádí postupné měření v několika zvolených úhlových oblastech podle instrukčních vět předem uložených v datovém souboru nazvaném SPEJ. Účelem tohoto programu je změření intenzit vybraných difrakčních maxim pro známé kombinace minerálů. Tím lze výrazně zrychlit rtg.-měření, přičemž ale při kvantitativní analýze je nutno použít metody vycházející z intenzit vybraných jednotlivých difrakčních maxim, např. podle Ch u n g a (1974).

Zpracování dat uložených na pružném disku (analýza difrakční křivky)

Ke zpracování dat na FD jsou používány programy, jejichž cílem je vyhledání difrakčních maxim (difrakčních píků), určení polohy jejich

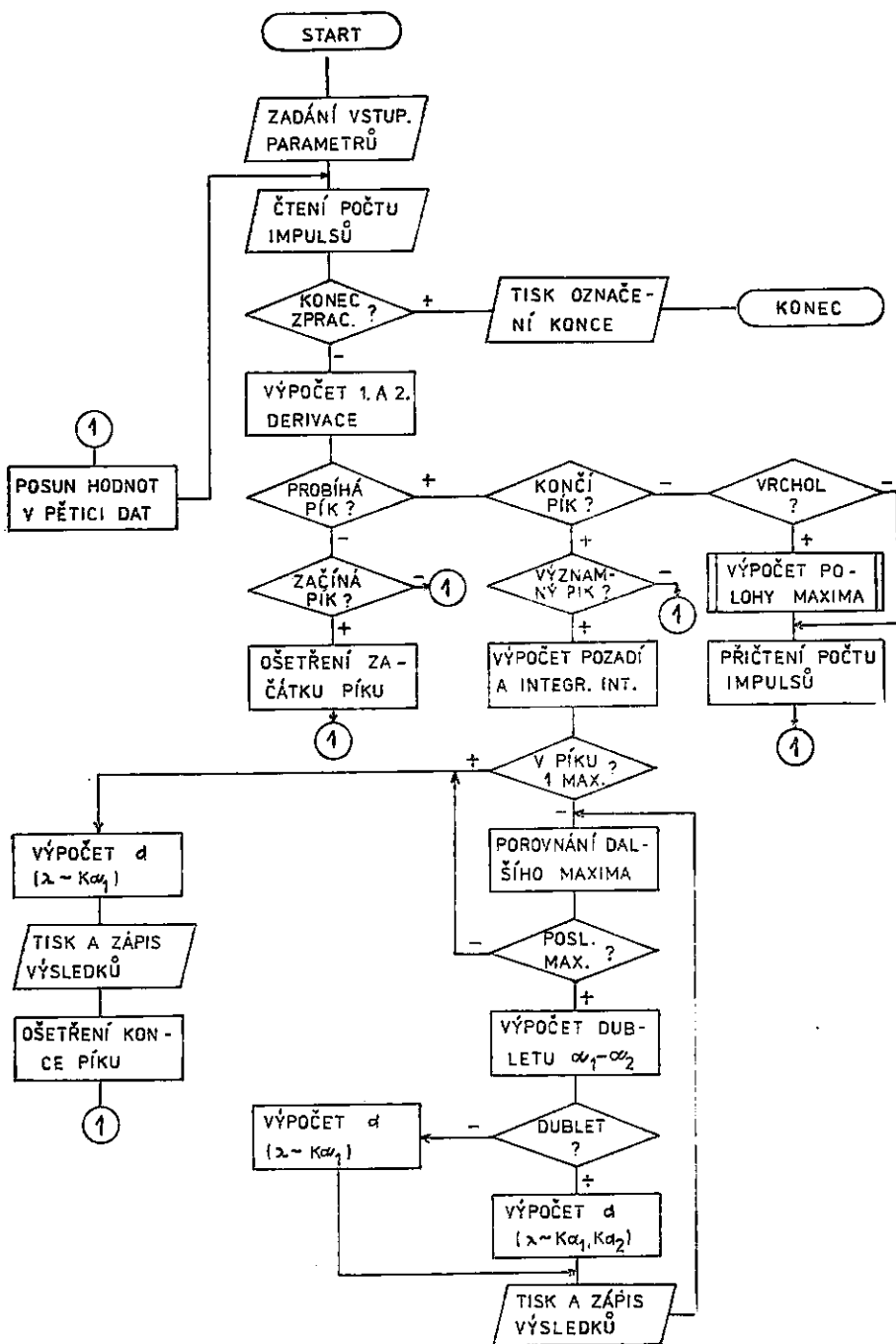


2. Zjednodušený vývojový diagram programu SBÉR4 pro řízení difraktometru a sběr dat

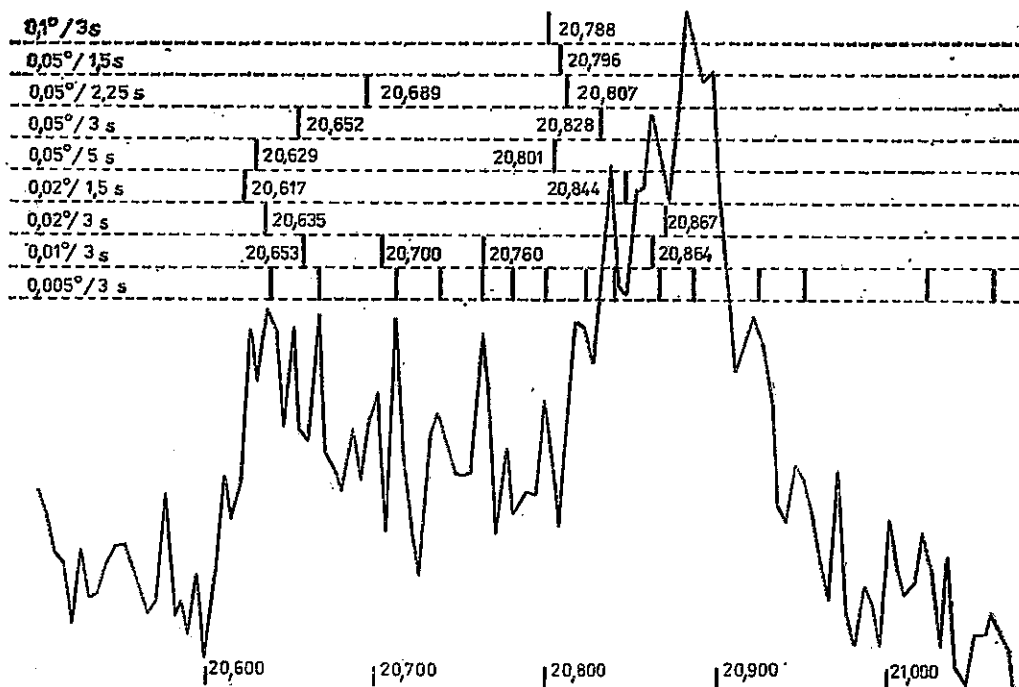
krajních bodů, nalezení přesných poloh vrcholů difrakčních maxim, stanovení hladiny pozadí a integrální, resp. výškové intenzity, případně rozlišení α_1 - α_2 dubletu.

V dalším textu je v souladu s československým krystalografickým názvoslovím (Fiala - Smrček, 1986) užíván termín „pík“ jako označení tvaru difrakční křivky v okolí difrakčního maxima. Pojmem maximum nebo poloha maxima se rozumí vrchol nebo vrcholy difrakční křivky v oblasti píku.

Příkladem programu pro zpracování difrakční křivky je program PF4. Jeho zjednodušený vývojový diagram je na obrázku 3. Tento program pracuje s čtecím datovým souborem „MERENÍ“, ve kterém jsou uložena



3. Zjednodušený vývojový diagram programu PR4 pro vyhodnocení rtg.-difrakční křivky získané krokovým měřením



4. Vliv volby délky kroku a času měření v jednom kroku na stanovení poloh difrakčních maxim programem PF4

Použit vzorek fylitu (Hermsdorf, NDR), rozsah měření 20,5–21,0° 2 theta (přítomny linie křemene, muskovitu a chloritu). Grafický záznam ilustruje krokové měření při kroku 0,005° a času 3 s/krok

naměřená data, a se zápisovými soubory „SUB1“ a „SUB3“. Jako vstupní parametr se uvádí nejprve kód vzorku na FD. Po zadání tohoto údaje je na FD vyhledán počátek dat tohoto vzorku. V prvních jedenácti větách příslušné části datového souboru jsou přečteny údaje o vzorku. Tyto údaje jsou vytištěny do záhlaví výstupního formuláře. Jako další vstupní parametry se zadává kritérium počátku píku (limitní hodnota 1. derivace difrakční křivky) a kritérium konce píku. Kritérium konce píku je číslo, kterým se násobí hodnota pozadí před píkem. Dosáhne-li počet impulsů naměřený v jednom z bodů píku této hodnoty, pokládá se pík za ukončený a další zpracování dat se děje v režimu „pozadí“.

Vliv volby vstupních parametrů na výsledky zpracování rtg.-difrakčních dat programem PF4 je ilustrován na obrázku 4.

Po zadání vstupních parametrů začíná vlastní numerické zpracování dat. Data v souboru „MERENI“ jsou zapsána jako řetězcové údaje. Po každém jejich přečtení jsou převedena do formy numerických údajů. Po načtení prvních pěti údajů je vypočtena aktuální poloha zpracování

a hodnota 1. a 2. derivace v prostředním bodě. Hodnoty 1. a 2. derivace se počítají zjednodušenou metodou nejmenších čtverců podle Savitzkého a Golaye (1964) v pěti bodech difrakční křivky. Postupně se jednotlivé body ve zpracovávané pětici posouvají tak, že se 1. bod vypustí, 2. až 5. bod se posune na 1. až 4. pozici a na 5. pozici se načte další hodnota počtu impulsů z čtecího datového souboru. Po každém přečtení jedné datové věty se kontroluje, bylo-li dosaženo konce zpracování zadané oblasti nebo konce dat příslušného vzorku. Jestliže 1. derivace nedosahuje hodnoty kritéria počátku píku, jsou čtena další data (probíhá zpracování v režimu „pozadí“). V opačném případě začíná pík, je zjištěna poloha začátku píku, hodnoty počtu impulsů jsou přičítány do příslušné proměnné a další zpracování se děje v režimu „pík“. Jsou čteny další body, přičemž se počítá počet bodů v tomto píku, kontroluje se dosažení konce píku a ověřuje se, zdali je lokální maximum v intervalu 2. až 4. bod aktuální pětice. Zjištěná maxima jsou uchovávána na FD (přesná poloha a počet impulsů v bodě nejbližším tomuto maximu).

Po dosažení konce píku je ověřováno, jde-li o významný pík nebo o pouhé kolísání pozadí. Kritériem je počet naměřených bodů v píku (stoupne-li 1. derivace v jedné pětici nad kritérium píku, ale další počet impulsů je pod kritériem konce píku, je takový „pík“ vyřazen z dalšího zpracování), případně je kritériem i minimální integrální intenzita, která byla vložena jako vstupní parametr na začátku programu. Pík, jehož integrální intenzita nedosáhla stanoveného minima, není registrován. Jednalo-li se o významný pík, je spočtena průměrná hodnota pozadí a integrální intenzita. Z poloh krajních bodů píku je vypočtena střední hodnota, která zhruba charakterizuje polohu píku a která bude použita při kvantitativní fázové analýze. Údaje o poloze, integrální intenzitě a počtu impulsů jsou vytištěny do výstupního protokolu. Střední poloha píku a integrální intenzita jsou zapsány do zápisového souboru „SUB3“.

Další operací, která je prováděna po dosažení konce píku, je rozlišení α_1 - α_2 dubletu. Předpokládá se, že maxima α_1 , α_2 , patřící téže difrakční linii, leží uvnitř jednoho píku, tj. že počet impulsů v lokálním minimu mezi maximy α_1 - α_2 je vyšší než počet impulsů daný kritériem konce píku. Je-li v píku nalezeno jediné maximum, předpokládá se, že patří záření α_1 . Je-li v píku zjištěno více maxim, je vypočtena hodnota dubletu pro tento pík. Každé maximum je poté srovnáváno s polohami dalších maxim. Jestliže se polohy maxim liší o hodnotu dubletu s přesností $\pm 0,02^\circ$ 2 theta, předpokládá se, že jde o maxima α_1 , α_2 , a hodnota d je počítána z příslušných vlnových délek. Maximum již zjištěné jako reflexe α_2 je i dále porovnáváno s dalšími maximy pro případ koincidence s α_1 -maximem další reflexe. Během porovnávání jsou do výstupního protokolu tištěny: poloha maxima, hodnota d , identifikátor vlnové délky a přibliž-

ný počet impulsů v maximu. Do zápisového souboru „SUB1“ jsou sekvencně zapisovány: poloha maxima, hodnota d , integrální intenzita píku, identifikátor vlnové délky. Po zpracování všech maxim píku jsou vynulovány proměnné patřící jednomu píku a dál pokračuje zpracování dat v režimu „pozadí“. Po dosažení koncové polohy zpracování jsou uzavřeny zápisové soubory a zpracování dat končí, resp. pokračuje vykonáním dalšího zřetězeného programu.

Korekce na posun difrakčního záznamu

V případech, kdy je požadována vysoká přesnost stanovení poloh difrakčních maxim (výpočet mřížkových parametrů, detailní krystalografické studium, přesná identifikace v rámci izomorfních řad atd.), se ukazuje jako nezbytná korekce na posun difrakčního záznamu. Tento posun bývá zpravidla způsoben odchytkami od dokonalé geometrie experimentu. Posun obecně není stálý v celém úhlovém rozsahu měření, je úhlově závislý. Nejpresnější metodou je použití vnitřního standardu, kdy je ke vzorku přidávána látka se standardními polohami difrakčních linií.

Tento postup je využíván i programem KOR10, který je součástí programového systému rtg.-difrakční analýzy. Tento program počítá difference mezi naměřenými a standardními polohami maxim vnitřního standardu. Velikost diferencí je považována za funkci úhlu 2θ . Funkčními hodnotami je metodou nejmenších čtverců proložena kvadratická křivka (parabola), resp. jsou vypočteny parametry této paraboly. Po výpočtu korekční paraboly jsou touto parabolou korigována všechna zjištěná maxima. Program KOR10 umožňuje i zadání korekční křivky z klávesnice, tedy metodu vnějšího standardu. Korekční křivka je v takovém případě známa z jiných měření.

Kvalitativní fázová analýza

Kvalitativní fázová analýza je prováděna identifikačním programem nazvaným IDP. Tento program je určen pro identifikaci fází z rtg.-difrakčních dat vícetrožkových soustav i monominerálních vzorků. Program pracuje s pěti datovými soubory: „SUB1“ = čtecí soubor se vstupními údaji, „STAQS“ = inverzní soubor (soubor standardních dat jednotlivých difrakčních linií seřazený podle stoupající hodnoty 2θ), „SEZ2“ = přímý soubor (soubor standardních dat jednotlivých minerálů), „NADE“ = pracovní soubor čtecí i záznamový, „KVAL“ = záznamový soubor pro uložení výsledků.

Vstupní data programu IDP je možno zadat třemi způsoby: a) vstupní data jsou na FD, b) z klávesnice se zadají hodnoty 2θ a vlnová délka použitého záření, c) z klávesnice se zadají hodnoty d . Dalším vstupním údajem je tolerance úhlu 2θ při vyhledávání.

Pro vlastní porovnávání experimentálních dat se standardním souborem „STAQS“ je použit postup, který umožňuje to, že není třeba prohlédávat celý soubor STAQS. Tím se výrazně šetří doba zpracování. Soubor STAQS je předem setříděn podle stoupající hodnoty 2θ . Analýzou tohoto souboru je zjištěno několik pomocných funkcí závislosti čísla věty v souboru na velikosti 2θ . Tyto funkce jsou přibližné, pro jednoduchost jsou lineární. Jsou udávány čtveřicí hodnot: $F1(j)$ = horní hranice platnosti pomocné funkce, $F2(j)$ = spodní hranice platnosti pomocné funkce, $F3(j)$ = směrnice lineární funkce, $F4(j)$ = absolutní člen této funkce. Je-li standardní soubor STAQS doplňován, je třeba postupně upravovat i tyto funkce.

Vlastní porovnávání se standardními daty probíhá tak, že pro určitou naměřenou linii jsou nejprve vypočteny hranice tolerančního intervalu 2θ , ve kterém bude probíhat porovnávání. Poté je vyhledána příslušná pomocná funkce, pomocí níž bude nastaven směrník do patřičné oblasti souboru STAQS. Z rovnice funkční závislosti čísla věty na 2θ je vypočteno přibližné číslo věty, ve které 2θ zhruba odpovídá spodní hranici tolerančního intervalu. Směrník je nastaven ještě o 20 vět blíže k začátku souboru STAQS, což vyrovná nepřesnost pomocných funkcí a zajistí, že se bude soubor STAQS prohledávat od úhlu nižších, než je ověřovaná hodnota.

Po nastavení směrníku je srovnávána hodnota standardní 2θ s naměřenou. Jestliže standardní hodnota padne dovnitř tolerančního intervalu, je příslušná věta ze STAQS zapsána do pracovního souboru NADE. Je-li standardní hodnota nižší než spodní mez tolerančního intervalu, čte se další věta ze STAQS. Přesáhne-li hodnota 2θ ze souboru STAQS horní mez tolerančního intervalu, vrací se směrník na začátek souboru STAQS a pokračuje se porovnáváním další naměřené linie. Po vyčerpání všech experimentálních linií je uzavřen soubor NADE, jeho směrník se vrací na začátek a probíhá upřesnění kvalitativní analýzy (po etapě „search“ následuje etapa „match“).

Ze souboru NADE jsou čteny všechny zaznamenané linie standardů. Do pole proměnných označeného S(I) jsou ukládány kódy minerálů, do dalšího pole T(I) jsou sčítány relativní intenzity linií jednotlivých minerálů. Tím se přiřazují linie ze souboru NADE jednotlivým minerálům. Jako kritérium identifikace pak slouží poměr součtu zjištěných relativních intenzit k součtu všech relativních intenzit linií standardů.

Přiřazení k minerálu se provádí tak, že se opakovaně prověřují linie

v souboru NADE. Byl-li minerál už jednou nalezen a byla-li mu přiřazena jedna proměnná z pole S(I), pak se pouze přičte relativní intenzita k příslušné proměnné pole T(I). Jde-li o první linii určitého minerálu, založí se další hodnota S(I) a do příslušné proměnné T(I) se vloží relativní intenzita linie standardu.

Po provedení těchto operací obsahuje proměnné pole S(I) kódy všech minerálů, které mohou být přítomny ve vzorku, a T(I) obsahuje součty relativních intenzit standardních linií, jejichž ekvivalenty byly nalezeny v experimentálním záznamu. Konečná hodnota indexu I je rovna počtu minerálů, které byly vybrány jako eventuálně přítomné.

Po ukončení této operace jsou čteny názvy vybraných minerálů ze souboru SEZ2. Zároveň se počítá poměr součtu relativních intenzit standardních linií, jejichž ekvivalenty byly naměřeny, ku celkovému součtu relativních intenzit, jenž je uveden v souboru SEZ2. Tento poměr je označen jako pole proměnných G(I), kde je každému vybranému minerálu přiřazena jedna hodnota. Následuje seřazení minerálů podle velikosti G(I). Toto pořadí přibližně vystihuje pravděpodobnost výskytu jednotlivých minerálů ve vzorku. Je vytištěna tabulka možných přítomných minerálů ve zjištěném pořadí. Na závěr identifikace odsouhlasí operátor přítomné minerály. Jejich kódy jsou zapsány na FD do souboru KVAL.

Vývojový diagram programu IDP je na obrázku 5. Příklad použití programu IDP:

Automatizovaným systémem byl změřen vzorek fylitu z lokality Hermsdorf. Měření proběhlo v krokovém režimu (délka kroku = $0,05^\circ$ 2 theta, čas = 2 s/krok). Automatickým vyhodnocením rtg.-difrakční křivky byla zjištěna tato maxima, která byla použita jako vstupní hodnoty pro identifikační program IDP (uvedeny hodnoty ve $^\circ$ 2 theta $\text{CuK}\alpha$):

6,26	7,55	8,68	8,90	12,53	17,83
18,69	19,86	20,88	22,04	24,16	25,16
26,65	26,87	27,94	28,35	34,47	34,93
38,86	39,49	42,46	45,54	50,14	

Výsledkem automatické identifikace programem IDP byla následující posloupnost minerálů (v závorce uvedena pravděpodobnost výskytu standardu ve vzorku):

wollastonit	(25 %)	olivín	(26 %)	topas	(26 %)
sillimanit	(28 %)	kassiterit	(37 %)	bronzit	(46 %)
disten	(51 %)	plagioklas	(61 %)	fluorit	(71 %)
biotit	(91 %)	chlorit	(93 %)	křemen	(94 %)
muskovit	(95 %)				

Ze srovnání se známým složením fylitu (bylo stanoveno polarizační mikroskopii, rozpočtem chemické analýzy a dalšími metodami) vyplývá, že byly stanoveny všechny hlavní minerální složky fylitu. Podle výsledků analýzy, prováděné programem IDP, přesahuje pravděpodobnost jejich výskytu 60. Vlivem koincidence byl mylně stanoven fluorit. Jeho přítomnost by potvrdila, resp. vyloučila, kvantitativní fázová analýza.

Skutečné složení fylitu: křemen — 33 %, kyselý plagioklas — 19 %, slída — 29 %, chlorit — 14 %, kalcit — 2 %, pyrit <1 %, akcesorie <1 %.

Kvantitativní fázová analýza — program KVN

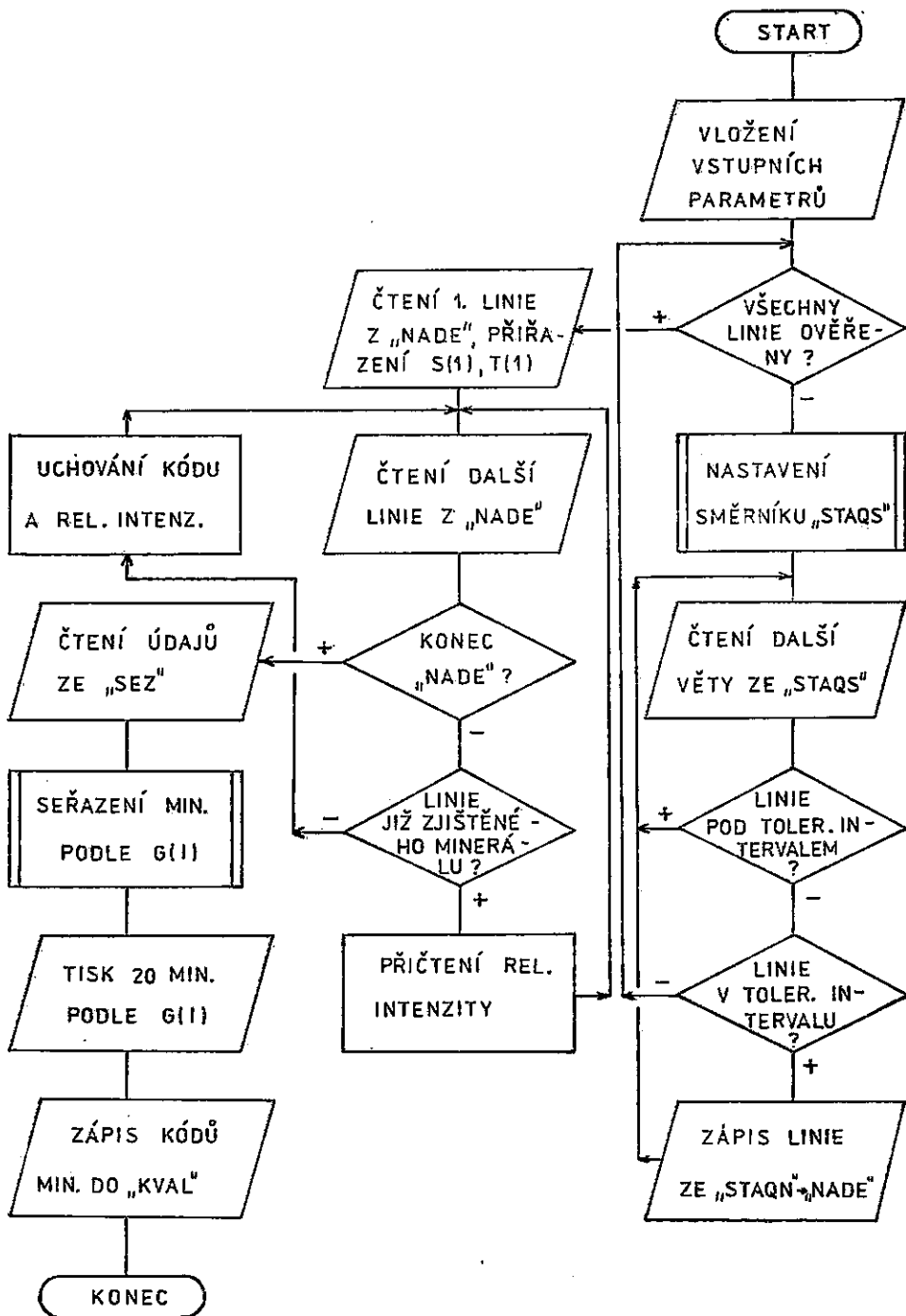
Výpočet kvantitativního fázového složení navazuje na předchozí kroky automatizované rtg.-difrakční analýzy. Program KVN využívá jako vstupní data přibližné polohy píků, jejich integrální intenzity a kódy přítomných minerálů. Jsou třeba tyto datové soubory: „STAQN“ = soubor standardních dat (absolutní intenzity difrakčních linií standardních minerálů), „SEZ1“ = soubor standardních dat (seznam minerálů včetně kódů a údajů o součtu absolutních intenzit atd.). Tyto dva soubory jsou povinné pro všechny varianty výpočtu. Podrobnější údaje o nich jsou uvedeny v další kapitole. Soubor „SUB3“ = datový soubor s přibližnými polohami píků a jejich integrálními intenzitami, „KVAL“ = soubor s kódy přítomných minerálů. Soubory SUB3 a KVAL nejsou třeba v případě ručního vstupu dat z klávesnice.

Podstatou kvantitativní analýzy programem KVN je již zavedená bezstandardní metoda [tj. metoda bez přidávání referenční látky a bez kalibrace měřením vnějšího standardu apod.], popsaná např. Moravcovou a Fialou (1980) nebo Weissem et al. (1983). Tato metoda není ovlivněna koincencemi difrakčních linií. Algoritmus výpočtu je podobný jako u systému XQPA Weiss et al. (1983). Vzhledem k omezeným možnostem Robotronu A 5120 však byl vytvořen nový program včetně odlišného způsobu práce se standardními soubory.

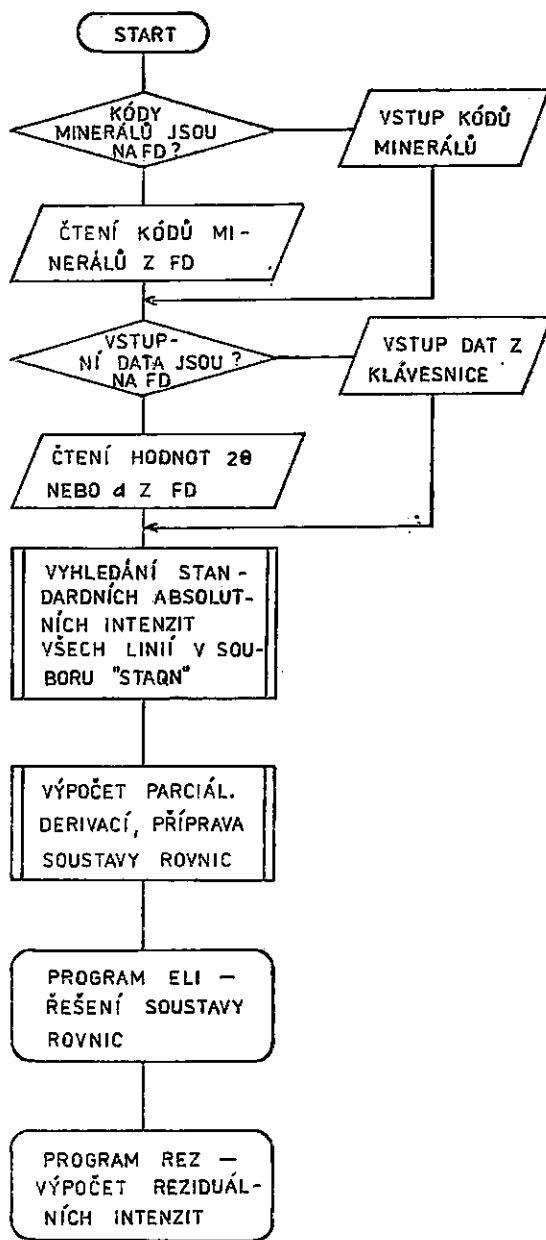
Předmětem výpočtu kvantitativního složení je nalezení čísel c_j , která udávají koncentraci a minimalizují vztah:

$$(x_i - \sum c_j y_{ij})^2 \rightarrow \min. \quad (1)$$

kde x_i jsou naměřené integrální intenzity difrakčních linií analyzované části, y_{ij} jsou standardní absolutní intenzity difrakčních linií jednotlivých složek vzorku obsažené v souboru STAQN. Řešení vztahu (1) metodou nejmenších čtverců vede k soustavě n normálních rovnic o n neznámých, jejichž řešením jsou hledané koncentrace c_j .



5. Zjednodušený vývojový diagram programu IDP pro kvalitativní fázovou analýzu



6. Zjednodušený vývojový diagram programu KVN pro kvantitativní fázovou analýzu

Program KVN vyhledává v souboru STAQN příslušné standardní absolutní intenzity složek vzorku, patřící jednotlivým změřeným liniím a sestavuje soustavu n rovnic o n neznámých (pro n -složkovou směs). Tato soustava je řešena eliminační metodou samostatným programem ELI, který je automaticky zřetěžen s programem KVN. Výsledky výpočtu

koncentrací jsou dále využity pro výpočet reziduálních intenzit, tj. rozdílů mezi naměřenými intenzitami a teoretickými intenzitami vypočtenými ze standardních absolutních intenzit a výsledků kvantitativní fázové analýzy. Velikost těchto reziduálních intenzit, resp. poměr součtu absolutních hodnot reziduálních intenzit ku součtu naměřených intenzit, dává představu o přesnosti kvantitativního stanovení. Tato přesnost je dána zejména mírou shody absolutních intenzit standardů s hodnotami skutečných složek vzorku a přesností měření intenzit, resp. stanovení pozadí.

Kapacita operační paměti mikropočítače a rozlišitelnost v difrakčním záznamu vedou k tomu, že v programu KVN byl omezen počet složek měřené směsi na 10 a počet difrakčních píků na 40. Algoritmus programu KVN je ve zjednodušené formě znázorněn vývojovým diagramem na obrázku 6.

Kvantitativní fázová analýza byla ověřována řadou kontrolních měření standardních směsí. Výsledky některých ověřovacích analýz jsou uvedeny v tabulce 3.

Využití programu KVN není omezeno jen na výpočet kvantitativního složení. Tak například různé varianty výpočtu s různými minerálními standardy mohou vést k přesnějšímu přiřazení standardních dat, tedy k detailní identifikaci minerálu např. v izomorfních směsích. Rovněž v případech, kdy je ve vzorku přítomna neidentifikovaná složka, je možné pomocí KVN odečíst z naměřeného difrakčního záznamu příspěvky stanovených složek a získat tak difrakční záznam neidentifikované složky.

Uvedený postup výpočtu kvantitativního složení vychází z předpokladu, že součet obsahů všech složek je 100 %, tedy že všechny složky vzorku jsou identifikovány a ve vzorku není přítomna amorfní fáze. Není-li některá ze složek identifikována, je třeba předběžným výpočtem odečíst příspěvky známých složek a ze zbylých kladných reziduálních intenzit identifikovat zbývající složku (složky) a výpočet opakovat.

Obsahuje-li vzorek amorfní složku, je možné její obsah stanovit tak, že ke vzorku se přidá jakékoliv známé množství látky dosud ve vzorku neobsažené, jejíž data jsou však ve standardním souboru, a vypočte se relativní zastoupení krystalických složek programem KVN. Skutečné hodnoty pak lze získat přepočtem podle obsahu přidané látky.

Standardní data

Podstatnou součástí kvalitativní i kvantitativní fázové analýzy jsou standardní data stanovovaných minerálů. Na jejich kvalitě je závislá přesnost a správnost fázové analýzy. Standardní data pro kvalitativní

Tabulka 3

Výsledky ověřovacích analýz standardních směsí (%)

směs č. 1 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	K-živec	plagioklas	muskovit	
	15 14	50 46	20 28	15 11	
směs č. 2 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	granát	plagioklas	amfibol	
	15 8	15 13	40 49	30 30	
směs č. 3 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	K-živec	plagioklas	biotit	muskovit
	20 25	30 26	30 16	15 22	5 10
směs č. 4 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	sillimanit	plagioklas	granát	
	50 56	25 19	15 8	10 17	
směs č. 5 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	korund	chlorit	muskovit	dickit
	35 27	30 29	25 28	5 3	5 13
směs č. 6 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	amfibol	plagioklas	muskovit	dickit
	35 45	10 3	5 2	20 17	30 33
směs č. 7 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	K-živec	sillimanit	amfibol	granát
	55 52	5 3	15 17	5 4	20 24
směs č. 8 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	K-živec	biotit	chlorit	
	70 62	10 3	10 18	10 15	

fázovou analýzu jsou běžně k dispozici v odborné literatuře (Michejev, 1957, kartotéka JCPDS) a jejich použití je otázkou přepisu těchto dat na paměťové médium.

V případě standardních dat pro kvantitativní fázovou analýzu je situace podstatně složitější. Bezstandardní kvantitativní fázová analýza výše uvedenou metodou vyžaduje tzv. absolutní intenzity (intenzitní faktory) všech difrakčních linií stanovovaných látek. Pojem absolutní intenzita se rozumí poměr integrální intenzity příslušné linie k integrální intenzitě linie 113 korundu (α - Al_2O_3), měřený ve směsi 50 hmot. % minerálů : 50 hmot. % α - Al_2O_3 . Absolutní intenzity nejsou v literatuře běžně dostupné. V posledních letech jsou uváděny v kartotéce JCPDS, avšak až do dílu 35 jsou v této kartotéce k dispozici data velmi omezeného počtu minerálů.

Absolutní intenzity lze rovněž vypočítat z úplných strukturálních údajů a z chemického složení (atomových rozptylových faktorů) například programem Lazy Pulverix (Y v o n et al., 1977). Je však známo, že takto teoreticky vypočtené hodnoty se více či méně liší od hodnot zjištěných experimentálně. Značný vliv působí reálná struktura minerálu (tj. odchylky od ideální struktury použité k výpočtu), velikost zrna (primární a sekundární extinkce), přednostní orientace a geometrie experimentu (zejména velikost ozářené plochy při nízkých úhlech 2θ).

Z uvedených důvodů byly pro popisovaný automatizovaný systém použity experimentálně zjištěné absolutní intenzity (Š a n c, 1988). Ty byly zjištěny měřením ve směsi s α -Al₂O₃ pro hlavní horninotvorné minerály a součásti nerudných nerostných surovin.

Struktura standardních souborů

Datový soubor STAQS je určen pro kvalitativní fázovou analýzu. Jsou v něm obsaženy údaje o vybraných liniích minerálních standardů (linie s hodnotou $d > 0,155$ nm a s významnou intenzitou). Pro úsporu místa na disketě je v operačním systému SIOS soubor blokován na logickou délku věty 10 B. Každá věta souboru má tuto strukturu:

1.—4. byte = úhel 2θ (CuK α), bez desetinné tečky

5.—8. byte = kód minerálu (čtyřmístné číslo)

9.—10. byte = relativní intenzita (hodnoty 1—99).

Soubor STAQS je seříděn podle stoupající hodnoty 2θ .

Datový soubor STAQN uchovává kompletní údaje o jednotlivých difrakčních liniích. Je určen zejména pro kvantitativní fázovou analýzu. Každá věta tohoto souboru popisuje jednu difrakční linii. Soubor STAQN obsahuje údaje o všech liniích příslušných standardů. Věty mají logickou délku 23 bytů a mají tuto strukturu:

1.—4. byte = úhel 2θ (bez desetinné tečky)

5.—8. byte = kód minerálu

9.—10. byte = relativní intenzita (hodnoty 1—99)

11.—14. byte = absolutní intenzita (celočíslný údaj, stonásobek skutečné hodnoty)

15.—23. byte = indexy hkl (jakékoliv znaky).

Při volbě struktury souboru byly porovnávány požadavky na úsporu času výpočtu s požadavky na úsporu místa na disketě. Ukazuje se, že hledisko úspory času při výpočtu je prioritní, a proto byla zvolena taková struktura, že každý minerál má v souboru STAQN vyhrazeno 20 vět,

čímž je posléze urychleno vyhledávání. V rámci dat jednoho minerálu jsou věty seřazeny podle stoupajícího úhlu 2θ . Do počtu 20 jsou věty doplněny nevýznamovými řetězci nul. V rámci celého souboru jsou minerály seřazeny podle stoupajícího kódu minerálu. Díky tomu je možné po zadání kódu minerálu okamžitě nastavit směrnik souboru na údaje požadovaného minerálu.

Soubor STAQN je postupně rozšiřován o další standardy, zejména o další horninotvorné minerály a rudní minerály. V současné době obsahuje soubor STAQN data těchto minerálů, které tudíž lze kvantitativně stanovit: křemen, topas, beryl, andalusit, sillimanit, disten, natrolit, andradit, pyrop, grosulár, granát pyrop-almandinový, aktinolit, obecný amfibol, tremolit, enstatit, bronzit, diopsid, hedenbergit, augit, wollastonit, kordierit, mikroklin, ortoklas, albit, oligoklas, andezín, bytownit, anorthit, muskovit, biotit, flogopit, cinvaldit, montmorillonit (Mg), kaolinit, dickit, antigorit, ripidolit, Mg-chlorit, Fe-chlorit, mastek, kalcit, dolomit, siderit, ankerit, rodochrozit, aragonit, fluorit, apatit, sádrovec, baryt, grafit, kassiterit, rutil, hematit, ilmenit, korund, scheelit, pyrit.

Datový soubor SEZ je určen pro uchování celkových dat jednotlivých standardních minerálů. Je využíván programem IDP při vyčíslení pravděpodobnosti výskytu standardu ve vzorku a v programech IDP a KVN pro výstup názvu minerálu. Datový soubor SEZ je blokován na logickou délku věty 32 bytů. Každá věta má tuto strukturu:

- 1.—17. byte = název minerálu (jakékoliv znaky)
- 18.—21. byte = kód minerálu
- 22.—23. byte = počet linií patřících tomuto minerálu
- 24.—27. byte = součet relativních intenzit
- 28.—32. byte = součet absolutních intenzit.

Jak vyplývá z uvedeného popisu, patří v souboru SEZ každému minerálu jedna věta. Jednotlivé věty jsou seřazeny podle stoupajícího kódu minerálu.

Doplňující programy automatizovaného systému

V rámci vývoje programového vybavení automatizované rtg.-difrakční analýzy byla odladěna řada programů potřebných v různých fázích práce automatizované rtg.-laboratoře, resp. při odladování a rozšiřování hlavních programů, ošetřování datových souborů, testování zařízení apod.

V následujícím seznamu je uveden stručný přehled těchto programů s krátkým popisem účelu:

- RIDD — program pro testování správné funkce styku HZG 4/B — Robotron A 5120
- KRE — program pro semigrafické znázornění difrakčního profilu pořízeného krokovým měřením
- DERIS — výpočet 1., 2. a 3. derivace zjednodušenou metodou nejmenších čtverců v pěticích bodů, tisk výsledků
- PAR — proložení kvadratické křivky soustavou bodů metodou nejmenších čtverců
- KLOPR — vyhlazení difrakční křivky metodou klouzavých průměrů
- ELI — řešení soustavy n rovnic o n neznámých eliminační metodou
- KRVZ — výpočet krystalochemického vzorce z chemické analýzy a zadaného počtu atomů kyslíku
- CHEM — výpočet přibližného chemického složení vzorku z kvantitativního minerálního složení
- STAS — program pro rozšiřování standardních souborů
- ALO — výpočet absolutních intenzit z difrakčního záznamu směsi standardu s α - Al_2O_3
- ZADZ — vyhodnocení dat pořízených programem SIAND pro speciální případ směsi sillimanitu, andalusitu a hlavních horninotvorných minerálů
- LIST — program pro záznam instrukčních vět do souboru SPEJ pro řídicí program SIAND.

Ověření systému

Jednotlivé součásti automatizovaného systému byly ověřovány měřením materiálů známého složení, resp. srovnáváním s výsledky při ručním měření grafického analogového záznamu a „ručním“ zpracování dat. Pro ověření přesnosti měření poloh difrakčních maxim byla zvolena metoda výpočtu mřížkových parametrů programem podle Burnham a (1962). Byly porovnávány výsledky (viz tabulka 4) výpočtu mřížkových parametrů při běžném měření grafického záznamu a při počítačovém vyhodnocení difrakční křivky. Jako kritérium porovnání zde slouží výsledná velikost odchylky, se kterou byly mřížkové parametry stanoveny. Nutno poznamenat, že příklad uvedený v tabulce 4 slouží pouze k porovnání přesnosti měření difrakční křivky, nikoli jako ukázka zjištění mřížkových parametrů. Při použití automatizovaného systému byla data pořízena za podmínek běžného záznamu (velikost kroku $0,05^\circ 2\theta$, čas 3 s/krok) a s vnitřním standardem α - Al_2O_3 . Měření s cílem co nejpřesnějších hodnot 2θ je nutno provádět s menší velikostí kroku, jemnějšími štěrbinami detektoru i divergenční clony a s vnitřním

Tabulka 4

Porovnání přesnosti výpočtu mřížkových parametrů epidotu z dat získaných ručním měřením grafického záznamu, resp. automatickým vyhodnocením rtg.-difrakční křivky programem PF4 (hodnoty v jednotkách 10^{-10} m)

	ruční měření [0,5 °C/min., Pb(NO ₃) ₂ jako vnitřní standard]	autom. vyhodnocení (krok 0,05°, čas 3 s/krok, α-Al ₂ O ₃ jako vnitřní standard)
<i>a</i> standardní odchylka relativní chyba	8,90182 0,00624 7,010 · 10 ⁻⁴	8,90130 0,00368 4,134 · 10 ⁻⁴
<i>b</i> standardní odchylka relativní chyba	5,62971 0,00421 7,478 · 10 ⁻⁴	5,60971 0,00218 3,886 · 10 ⁻⁴
<i>c</i> standardní odchylka relativní chyba	10,17189 0,00603 5,928 · 10 ⁻⁴	10,17794 0,00319 3,134 · 10 ⁻⁴
<i>β</i> standardní odchylka relativní chyba	115,5587 0,0472 4,087 · 10 ⁻⁴	115,5563 0,0300 2,599 · 10 ⁻⁴
počet použitých indexů <i>hkl</i>	12	12

standardem, u něhož je zaručena vysoká přesnost poloh difrakčních maxim (např. mezinárodní standard Si).

Ověření přesnosti stanovení kvantitativního fázového složení bylo provedeno kontrolními analýzami umělých směsí známého minerálního složení a analýzami přírodních materiálů známého složení. Výsledky těchto ověřovacích analýz jsou uvedeny v tabulce 3.

Přesnost kvantitativní fázové analýzy je ovlivněna mnoha faktory. Některé jsou závislé i na způsobu sběru dat a zpracování dat, tedy na možnosti využití výpočetní techniky. To se týká zejména přesnosti měření integrálních intenzit difrakčních píků (proložení hladiny pozadí, sčítání impulsů) a matematického aparátu použitého k vlastnímu výpočtu kvantitativního složení. Možnost výpočtu z intenzit všech naměře-

ných linií, která existuje při využití mikropočítače, vede k přesnějším výsledkům než kvantitativní analýza provedená na základě měření intenzit pouhých několika vybraných „analytických“ linií.

Dalším faktorem, který se výrazně projevuje na přesnosti kvantitativní fázové analýzy, je shoda mezi standardními rentgenometrickými daty a vlastnostmi konkrétních stanovovaných minerálů. Na výsledcích se negativně projevuje i způsob přípravy vzorku, resp. stupeň přednostní orientace částic práškového vzorku a jejich velikost. Stupeň přednostní orientace lze přibližně sjednotit konstantním způsobem přípravy preparátu (Niskanen, 1964, Bystřom-Askund, 1966), ale zrnitostní složení preparátu nelze dost dobře před analýzou stanovovat, případně unifikovat. Z těchto důvodů je přesnost kvantitativní fázové analýzy omezená. V obecném případě se pohybuje chyba stanovení kolem ± 5 až 10 absolutních %. Ve speciálnějších případech, zejména tehdy, je-li zaručena dokonalá shoda mezi standardními daty a stanovovanými fázemi, je chyba stanovení nižší, ca 2—5 abs. %.

Závěr

Navržený systém lze aplikovat ve všech případech, kde byla dosud užívána prášková rtg.-difrakční analýza pomocí difraktometru s „ručním“ zpracováním naměřených dat. Úspora času při vyhodnocení dat mikropočítačem nejenom zrychluje stanovení, ale umožňuje i běžně sériově provádět speciální měření, která při ručním zpracování byla předmětem dlouhodobého detailního studia.

Programové vybavení i struktura souborů standardních dat umožňuje další rozšiřování systému, tj. doplňování souborů o standardní data dalších minerálů a zdokonalování výpočetních a řídicích programů. Jednotlivé kroky difrakční fázové analýzy jsou prováděny samostatnými programovými bloky. Díky tomu lze zpracovávat i data získaná v jiných laboratořích. Do jednotlivých programových bloků lze vkládat data jak ručně, tak je lze číst z pružných disků. Výsledky mohou být vytištěny do přehledných tabulek a současně mohou být uchovány na pružném disku. Při automatizovaném sběru dat v krokovém režimu difraktometru je zároveň pořizován běžný grafický záznam zapisovačem difraktometru. Tento záznam je totožný s analogovým grafickým záznamem získaném při spojitém měření a poskytuje okamžitou názornou představu o průběhu rtg.-difrakční křivky.

Jednotlivé součásti automatizovaného systému mají přibližně tyto možnosti uplatnění:

a) Sběr dat a vyhodnocení rtg.-difrakční křivky. Díky přímému spo-

jení difraktometru a mikropočítače lze získat rtg.-difrakční data libovolného práškového vzorku pro nejrůznější účely. Minimální množství materiálu, které poskytne použitelná difrakční data, je ca 10 mg. Velikost kroku je měnitelná od $0,005^\circ$ do 2° 2θ . Pomocí korekce na vnitřní standard lze při měření s malou velikostí kroku získat velice přesné údaje o polohách difrakčních maxim (s chybou stanovení $\pm 0,001^\circ$ 2θ). Výsledky takových měření lze použít pro přesnou identifikaci látek např. podle kartotéky JCPDS nebo postupů uvedených v odborné literatuře. Rovněž lze provádět v automatizovaném režimu měření sloužící jako podklad pro výpočet přesných mřížkových parametrů, mřížkového napětí, velikosti částic atd.

b) Kvalitativní fázová analýza. V současném stadiu vývoje automatizovaného systému lze provádět kvalitativní fázovou analýzu v omezeném souboru ca 60 horninotvorných a dalších běžných minerálů. Je možné identifikovat nejen monominerální vzorky, ale i složité směsi. Dolní mez stanovitelnosti jednotlivých minerálů se pohybuje od 1 % (minerály s vysokou symetrií v jednoduchých směsích) až po 15 % (nízkosymetrické minerály ve složitějších směsích).

Kvalitativní fázová analýza umožňuje identifikaci hlavních složek běžných vyvěřelých hornin včetně produktů jejich zvětvávání a jejich metasomaticky přeměněných ekvivalentů. Soubor standardních dat, který je v současné době dostupný, je vhodný i pro automatickou identifikaci složek nerudních nerostných surovin, tj. např. keramických, žáruvzdorných a stavebních surovin.

c) Kvantitativní fázová analýza. Kvantitativní fázová analýza je prováděna měřením navážky ca 1 g vzorku. Standardní data, která jsou nyní k dispozici, umožňují kvantitativní stanovení v rámci téhož souboru minerálů, který je připraven pro kvalitativní fázovou analýzu. Z toho vyplývá použitelnost pro stejné typy materiálů, uvedené v předchozím odstavci. Přesnost stanovení je průměrně $\pm 5\%$ absolutních.

K tisku doporučil J. Benada

Literatura

- Burnham, C. W. [1962]: Lattice constant refinement. — Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 61, 132—135. Washington.
- Byström-Asklund, A. M. [1966]: Sample cups and a technique for sideward packing of X-ray diffractometer specimens. — Amer. Mineralogist, 51, 1233—1237. Washington.
- Fiála, J. - Smrček, L. [1966]: Československé krystalografické názvosloví. — Čes. rada Čs. vědeckotechn. spol. Praha.
- Chung, F. H. [1974]: Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of

- mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. — *J. appl. Crystallogr.*, 7, 519—538. København.
- Michejev, V. I. (1957): Rentgenometričeskij opredelitel' mineralov. — Gosgeoltechizdat, Moskva.
- Moravcová, H. - Fiala, J. (1980): Automatizace rtg. práškové difrakční fázevé analýzy. — *Věst. Ústř. Úst. geol.*, 55, 4, 237—244. Praha.
- Niskanen, E. (1964): Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals. — *Amer. Mineralogist*, 49, 705—714. Washington.
- Savitzky, A. - Golay, M. (1964): Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. — *Anal. Chem.*, 36, 8, 1627—1639. Washington.
- Šanc, I. (1988): Absolutní intenzity rtg. difrakčních linií souboru minerálů zjištěné experimentálním měřením. — *Nerost. Sur.*, 3—4, 52—75. Kutná Hora.
- Weiss, Z. - Krajíček, J. - Smrček, L. - Fiala, J. (1983): A computer X-ray quantitative phase analysis. — *J. appl. Crystallogr.*, 16, 493—497. København.
- Yvon, K. - Jeitschko, W. - Parthé, E. (1977): Lazy Pulverix, a computer program for calculating X-ray and neutron diffraction patterns. — *J. appl. Crystallogr.*, 10, 73—74. København.

Automatized system of the X-ray diffraction analysis

(Summary of the Czech text)

Ivo Šanc

Received May 28, 1987

A system of automatized X-ray diffraction analysis was formed by direct connection of X-ray powder diffractometer HZG 4/B and micro-computer Robotron A 5120. Software was developed which includes programs for control of the diffractometer and data acquisition, for evaluation of X-ray diffraction data, and for qualitative phase analysis.

The program for the control of diffractometer and acquisition of data enables to record economically stepped X-ray diffraction data on a floppy disk and a fully automated run of the diffractometer according to the control signals placed by the operator or according to the program. Processing of step scanned data stored on the floppy disc consists in retrieval of diffraction peaks, measuring of precise positions of diffraction maxima and determination of integral and height intensity. The essence of these operations is the computation of the 1st and the 2nd derivative by the simplified method of least squares. The results of the evaluation of the diffraction curve can be corrected by the square-law corrective function obtained by measuring with an internal standard.

The program for qualitative phase analysis enables, using comparison with standard data, to identify the components of polycomponent mixtures.

The calculation of quantitative phase composition issues from integral intensity of all diffraction lines of the sample and from integral intensities (intensity factors) contained in the standard file. It is neither necessary to weigh the sample nor to add reference matter (internal standard). The accuracy is approximately ± 5 absolute per cent.

Part of the programme system are also the standard data of the determined minerals. The file of standard data that is available, allows phase analysis in the framework of the major rock-forming minerals and of the components of non-metallic materials.

The automatized system of X-ray diffraction analysis substantially accelerates the processing of X-ray diffraction data and yields more

accurate results than the analysis based on manual measurement of the graphic record of X-ray measurement.

Přeložila H. Šilarová

Explanation of tables

Table 1. Structure of instruction theorem for the control of the goniometer by micro-computer.

Table 2. Structure of data signals from X-ray diffractometer HZG 4/B.

Table 3. Results of verification analyses of standard mixtures.

Table 4. Comparison of the accuracy of the computation of lattice parameters of epidote from data obtained by manual measurements of a graphic record, or automatic evaluation of X-ray diffraction curve by program PF4. Values in 10^{-10} m.

Explanation of text-figures

1. Block diagram of contact apparatus.
2. Simplified flow chart of the program SBER4 for control of diffractometer and data acquisition.
3. Simplified flow chart of program PR4 for evaluation of X-ray diffraction curve obtained by stepped measurement.
4. Influence of the choice of length of step and speed of measuring in one step on the determination of the positions of diffraction maxima using program PF4. A sample of phyllite [Hermisdorf, GDR] was used. Measurement range $20.5-21.0^\circ$ 2θ (lines of quartz, muscovite, and chlorite present). Graphic record illustrates step scan measurement at 0.005° step and time 3 s/step.
5. Simplified flow chart of IDP program for qualitative phase analysis.
6. Simplified flow chart of KVN program for quantitative phase analysis.

Автоматизированная система рентгеноструктурного анализа

В лаборатории по рентгеноструктурному анализу Института минерального сырья в г. Кутна Гора создана автоматизированная система анализа при помощи дифракции рентгеновых лучей. Основными устройствами, входящими в эту систему, являются дифрактометр рентгеновского излучения ХЗГ 4/Б и ЭВМ Роботрон А 5120. В состав программного оснащения входят программы, управляющие дифрактометром и собирающие данные на эластичном диске, и далее программы, обрабатывающие измеренные данные. Автоматизированы оценка кривой дифракции рентгеновского излучения (установление максимумов дифракции, измерение высотных и интегральных интенсивностей, фазовая коррекция) и качественный и количественный фазовый анализ. В статье описаны алгоритмы отдельных программ, структура и типы применяемых совокупностей данных и приведены некоторые результаты проверки отдельных составных частей автоматизированной системы.

Přeložil A. Kříž