

nutno konstatovat, že v Císařské jeskyni jsou relativně vysoké koncentrace přirozených radioaktivních elementů v jeskynních hlínách, které však dosud byly studovány mineralogickými a petrografickými metodami jen zcela okrajově a vazba radioaktivních prvků zde zůstává dosud nejasná. Na radioaktivitě prostředí, v němž se pohybují pacienti, se však jeskynní hlíny podílejí jen malou měrou, neboť z těchto částí Císařské jeskyně byly takřka zcela při stavebních úpravách vyklizeny. Obsahy přirozených radioaktivních elementů v sintrech jsou obecně velmi nízké a radioaktivitu prostředí ve sledovaných objektech zásadním způsobem neovlivňují.

Podle Vyhlášky č. 76/92 Sb. platné do 30.6.1997 nesměla v případě pobytových místností přesahovat hmotnostní aktivita vypočtená podle výše uvedené rovnice hodnotu 370 Bq.kg^{-1} , přičemž za pobytové místnosti jsou považovány takové, u nichž součet doby pobytu všech osob v daném prostoru přesahuje 1000 hodin ročně (v této

souvislosti má prostor speleoterapeutické léčebny v Císařské jeskyni povahu pobytové místnosti). Vzhledem k tomu, že stávající Vyhláška č. 184/97 Sb. SÚJB (ze dne 24. 7. 1997) "O požadavcích na zajištění radiační ochrany" není na podzemní prostory ve skalních masivech aplikovatelná, používáme nadále hodnotu 370 Bq.kg^{-1} při hodnocení rizikovitosti prostředí za limitní. Výše uvedená hodnota je v zahraničí dosud běžně užívána při hodnocení "pobytových místností" s odkazem na platné normy OECD. Námí provedená gamaspektrometrická měření prokázala, že celý prostor Císařské jeskyně je z hlediska radioaktivity horninového prostředí vhodný k provádění speleoterapie. Vzhledem k tomu, že maxima hmotnostní aktivity zde dosahují zhruba třetiny normou stanovené hodnoty, nemůže radioaktivita horninového prostředí negativně ovlivnit ani zdravotní stav perzonálu, jenž v Císařské jeskyni pobývá dlouhodobě (provoz tohoto zařízení je celoroční).

Literatura:

Matolín, M. (1992): Stanovení radonového rizika z geologického podloží. MS. UK. Praha.

Štelcl, J. - Zimák, J. (1998): Sedimentárně petrografické a geochemické studium Javoříčských jeskyní. Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 83, 97-108. Brno.

VYUŽITÍ RTG PRÁŠKOVÉ DIFRAKCE PRO STANOVENÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ MINERÁLŮ ŘADY ZIRKONU

The estimation of zircon-group minerals composition using X-ray powder diffraction

Václav Vávra

Katedra mineralogie, petrologie a geochemie, PřF MU Brno, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: vavra@sci.muni.cz

Key words: zircon-group, X-ray powder diffraction, modelled patterns

Abstract:

Calculated XRD powder patterns for sixty solid solutions in zircon-thorite-hafnium ternary system were used to provide the schematic identification diagram for the composition of zircon-group minerals. The diagram is based on the changes of calculated diffraction angle 2θ (diffraction 200 plane) and of the integral intensity ratio of the 101 and 200 reflections (I_{101}/I_{200}).

Obecné složení minerálů řady zirkonu je možné vyjádřit chemickým vzorcem XZO_4 , kde Z je tetraedricky vázaný kationt (zpravidla Si nebo P) a X je kationt v dvanaáctičetné koordinaci (zpravidla Zr, Th, Hf, U nebo REE). Základní buňka obsahuje 4 vzorcové jednotky ($Z = 4$).

Struktura minerálů řady zirkonu odpovídá neso-

silikátům, kdy jednotlivé tetraedry SiO_4 jsou vzájemně propojovány přes dodekaedricky koordinované kationty X. Detaily struktury byly řešeny řadou autorů jako např. Fuchs a Gebert (1958), Finger (1974), Taylor a Eving (1978) nebo Hazen a Finger (1979).

Fázové vztahy a možnosti izomorfního zastupování

	a	c	x(O)	y(O)	z(O)
zirkon	6,6070	5,9820	0,0000	0,0661	0,1953
thorit	7,1328	6,3188	0,0000	0,0732	0,2104
hafnon	6,5725	5,9632	0,0000	0,0655	0,1948
coffinit	6,9810	6,2500	0,0000	0,1800	0,3470

Tab. 1 - Mřížkové parametry minerálů skupiny zirkonu a relativní souřadnice kyslíku v základní buňce.

Tab. 1 - Cell parameters of zircon-group minerals and coordinates of oxygen in unit cell.

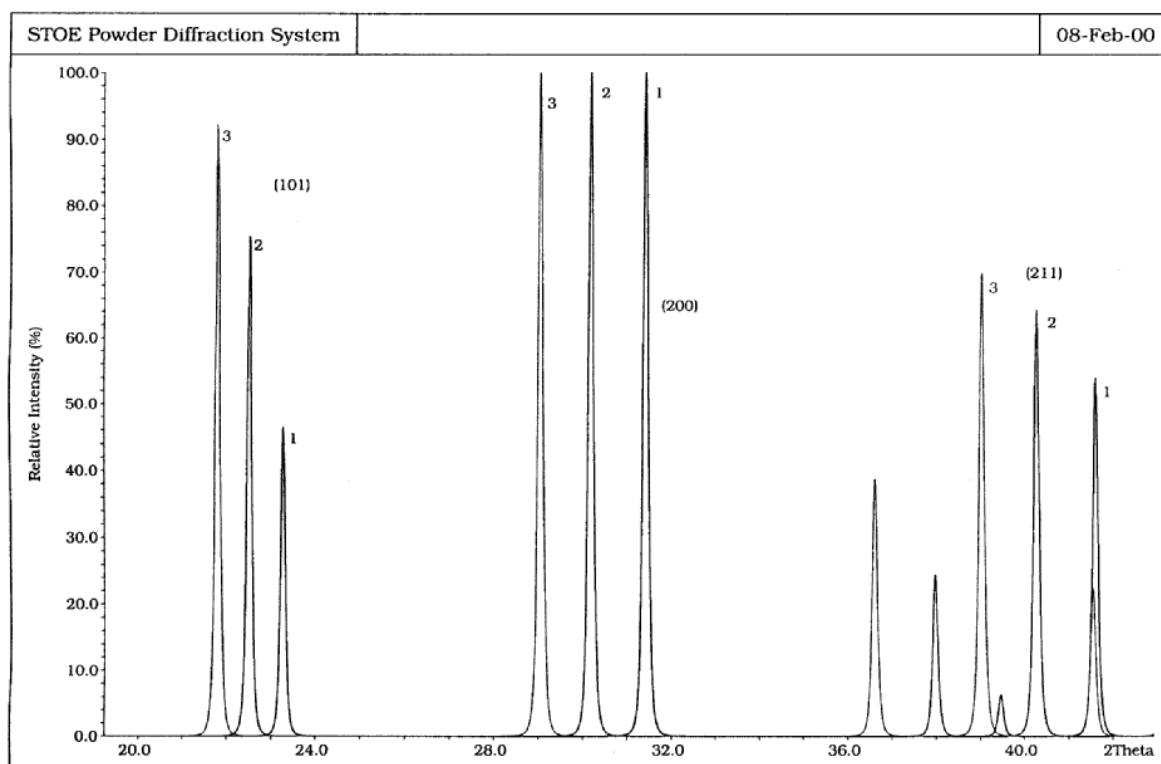
v rámci skupiny zirkonu nejsou zcela jasné. Podle Dany (1997) existuje neomezená izomorfní mísitelnost pouze mezi zirkonem a hafnonem, v ostatních případech značně závisí na teplotách vzniku. Poměrně značná je také izomorfní mísitelnost mezi thoritem a coffinitem, přičemž se v literatuře často setkáváme s pojmem uranothorit. To vyplývá z efektivních iontových poloměrů zúčastněných prvků, kdy $Zr^{+4} = 0,84 \text{ \AA}$, $Hf^{+4} = 0,83 \text{ \AA}$, $Th^{+4} = 1,05 \text{ \AA}$ a $U^{+4} = 1,0 \text{ \AA}$ (pro kationty v osmičetné koordinaci). Běžné zirkony mívají kolem 1 hm.% HfO_2 , ale nejsou výjimečné případy kdy je obsah až 10 hm.%, popř. zirkon obsahuje kolem 10 hm.% ThO_2 (Farges a Calas, 1991).

Pro řešení vztahů mezi chemickým složením a charakteristikami některých difrakcí byly namodelovány RTG práškové záznamy ($CoK\alpha_1$ záření) binárních izomorfních směsí zirkon-thorit, zirkon-hafnon, thorit-hafnon a thorit-coffinit. Byly voleny fáze vždy s 0, 10, 30, 50, 70, 90 100% daného koncového členu (celkem 24 koncových členů a pevných roztoků). Dále byly modelovány ternární směsi zirkon-thorit-hafnon tak, aby celá oblast systému byla

rovnoměrně pokryta (celkem 36 pevných roztoků). Modelování bylo prováděno pomocí programu THEO, který je součástí programového kompletu WinXPow (produkt firmy Stoe). Základní principy modelování RTG difrakčních záznamů uvádějí např. Smrčok a Weiss (1993).

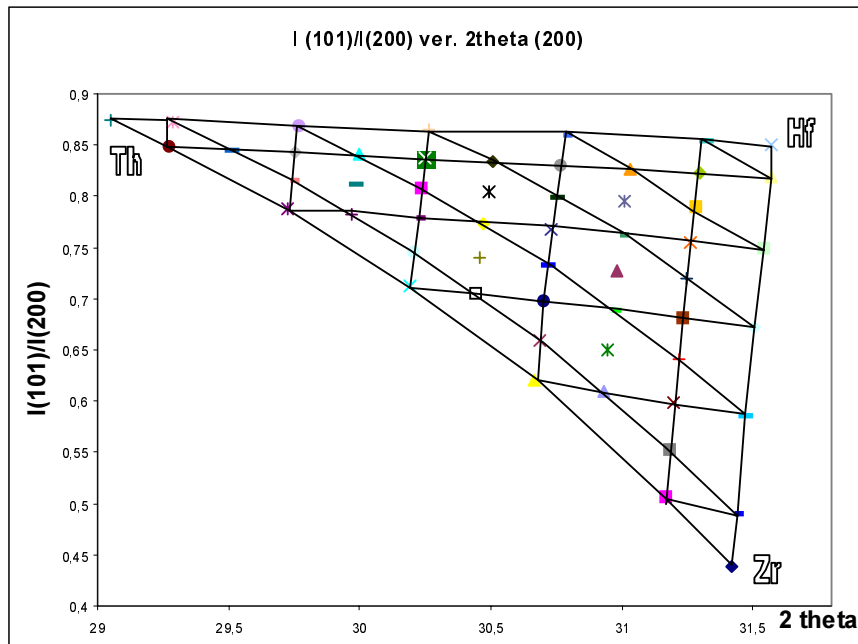
Přehled důležitých strukturních dat všech koncových členů (prostorová grupa $I4_1/amd$) je uveden v tabulce 1. Různé zastoupení dodekaedricky koordinovaných kationtů a tím i různá velikost koordinačních polyedrů způsobuje změny v polohách a intenzitách jednotlivých difrakcí. Je možno si všimnout, že např. difrakce typu hkl ($h=2n$) svoji intenzitu v závislosti na složení prakticky nemění, zatímco např. difrakce 211 nebo 112 citlivě reaguje na změny složení změnou intenzity. Lze to snadno vysvětlit přítomností či absencí dioktaedricky vázaných kationtů v dané strukturní rovině.

S ohledem na tyto závislosti bylo možno pro ternární systém zirkon-thorit-hafnon stanovit závislosti, které umožňují na základě RTG difrakčního práškového záznamu určit podíl jednotlivých koncových členů (obr. 1). Vynesení



Obr. 1 - Závislost polohy a intenzity difrakcí na složení v řadě zirkon-thorit: 1 - zirkon, 2 - zirkon-thorit 1:1, 3 - thorit.

Fig. 1 - The relation of positions and intensities to composition in zircon-thorite system: 1 - zircon, 2 - zircon-thorite 1:1, 3 - thorite.



Obr. 2 - Diagram pro určení chemického složení v systému zirkon-thorit-hafnon na základě vypočtených RTG difrakčních záznamů (záření $\text{CoK}\alpha_1$). Zr - zirkon, Hf - hafnon, Th - thorit (koncové členy).
 Fig. 2 - The diagram for the prediction of chemical composition in zircon-thorite-hafnone system derived from calculated XRD data (radiation $\text{CoK}\alpha_1$). Zr - yircon, Hf - hafnone, Th - thorite (end members).

závislosti poměru integrálních intenzit $I(101)/I(200)$ versus $2\theta(200)$ poskytne výsledek (obr. 2), který umožňuje přibližný odečet chemického složení z "trojúhelníkového" diagramu.

Uvedené závislosti jsou bezesporu platné v oblasti řady zirkon-hafnon kde, jak bylo uvedeno, existuje neomezená mísitelnost. V ostatních pevných roztocích by tato závislost byla platná za vyšších teplot, při kterých existuje bezesporu mísitelnost i v řadách zirkon-thorit a hafnon-thorit. Existuje však řada dalších komplikací, kterým je ještě nutno věnovat zvýšenou pozornost:

- metamiktní stav minerálů skupiny zirkonu, který způsobuje rozšiřování až totální vymizení difrakčních linií. Rekonstrukci struktury je možné provést vyžháním, nebo lze

pracovat s reálným záznamem za předpokladu, že rozpad struktury není selektivní vzhledem k jednotlivým strukturálním rovinám.

- stanovení skutečné izomorfie v rámci skupiny zirkonu
 - teplotní stabilita struktur jednotlivých minerálů skupiny zirkonu. Podle Hazena a Fingra (1979) je teplotní roztažnost zirkonu řádově $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, což je mnohem nižší hodnota než u většiny silikátů. Lze tedy předpokládat značnou stabilitu struktury vzhledem k teplotě.

Podobné závislosti je možné sledovat v ternárním systému zirkon-thorit-coffinit nebo přímo v řadě thorit-coffinit.

Tento článek byl napsán za podpory grantu č. 205/99/D049, Grantové agentury ČR.

Literatura:

- Dana's New Mineralogy, John Wiley & sons, New York, 1997.
 Farges, F. - Calas, G. (1991): Structural analysis of radiation damage in zircon and thorite: An X-ray absorption spectroscopic study. - American Mineralogist, 76, 60-73.
 Finger, L.V. (1974): Refinement of the crystal structure of zircon. - Carnegie Institut of Washington: Yearbook, vol. 73.
 Fuchs, L. H. - Gebert, E. (1958): X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranotorites.- American Mineralogist, 43, 243-248.
 Hazen, R. M. - Finger, L. W. (1979): Crystal structure and compressibility of zircon at high pressure. - American Mineralogist, 64, 157-161.
 Smrčok, L. - Weiss, Z. (1993): DIFK1: A program for the modelling of the powder diffraction patterns on a PC. - J. Appl. Cryst., 26, 140-141.
 Taylor, M. - Ewing, R. C. (1978): The crystal structure of ThSiO_4 polymorphs: Huttonite and thorite.- Acta Crystallographica, B34, 1074-1079.