

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra pedologie a ochrany půd



**Využití přenosné rentgenové fluorescenční spektroskopie
pro geochemický průzkum**

Bakalářská práce

Autor práce: Josef Schovánek

Vedoucí práce: RNDr. Václav Tejnecký, Ph.D.

Konzultant: Ing. Ondřej Drábek, Ph.D.

© 2015 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci „Využití přenosné rentgenové fluorescenční spektroskopie pro geochemický průzkum“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 16. dubna 2015

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval RNDr. Václavu Tejneckému, Ph.D. za jeho ochotu, cenné rady, připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat konzultantovi Ing. Ondřeji Drábkovi, Ph.D. za věcné rady a připomínky.

Využití přenosné rentgenové fluorescenční spektroskopie pro geochemický průzkum

Souhrn

Práce se zabývá využitím rentgenové fluorescenční spektroskopie při šlichové prospekci a posuzuje její vhodnost pro sledování výskytu zlata a dalších doprovodných těžkých minerálů. Porovnává výsledky měření oběma metodami ze vzorků půdy a sedimentu abnormálně obohacených o zlato, rutil a další těžké minerály z lokality mezi obcemi Kozohlody a Podmoky u Golčova Jeníkova na potoce Brslenka.

Pro další srovnání výsledků a analýzu nalezených minerálů byly vzorky pozorovány pod trinokulární stereo lupou, skenovacím elektronovým mikroskopem a dále byla použita metoda emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a mineralogická analýza za použití práškové rentgenové difrakce.

Ze 14 odebraných vzorků upravených šlichovou prospekci bylo pod trinokulární stereo lupou selekcí objeveno celkem 29 zlatinek v 10 vzorcích, přenosným XRF spektrometrem nebyla změřena koncentrace zlata v žádném ze vzorků. Z toho důvodu není použití rentgenové fluorescenční spektroskopie na této lokalitě vhodné pro sledování výskytu zlata. Srovnáním výsledků z měření se dospělo k závěru, že rentgenová fluorescenční spektroskopie by se dala potencionálně využít společně se šlichovou prospekci pro sledování obsahu Cu a Ti v půdě a sedimentu.

Klíčová slova: přenosná rentgenová fluorescenční spektroskopie, geochemický průzkum, zlato

Utilization of portable X-ray fluorescence technique for geochemical monitoring

Summary

The thesis deals with utilization of x-ray fluorescence spectroscopy in the placer mining and assesses its suitability for monitoring the occurrence of gold and other accompanying heavy minerals. It compares measurement results of both methods from soil samples and sediment abnormally enriched with gold, rutile and other heavy minerals from the locality between villages Kozohlody and Podmoky at Golčův Jeníkov on the creek Brslenka.

For purpose of further comparison of results and analysis of minerals found, the samples were observed under a trinocular stereo magnifying glass, scanning electron microscope and further also a method of inductively coupled plasma optical emission spectrometry as well as mineralogical analysis using X-ray powder diffraction were employed.

Out of 14 samples taken and adapted by placer mining, 29 gold particles in ten samples were found by selection under the trinocular stereo magnifying glass; in none of the samples concentration of gold was measured by portable XRF spectrometer. Out of this reason utilization of x-ray fluorescence spectroscopy is not suitable for monitoring the occurrence of gold in this locality. By comparing measurement results, it has been concluded that x-ray fluorescence spectroscopy could potentially be utilized together with placer mining for monitoring the content of Cu and Ti in soil and sediment.

Keywords: portable x-ray fluorescence spectroscopy, geochemical research, gold

Seznam obrázků

OBR. 1: ROZDĚLENÍ ELEKTROMAGNETICKÉHO SPEKTRA V OBLASTI RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ (BROUWER, 2010). ...	2
OBR. 2: BRZDNÉ A CHARAKTERISTICKÉ ZÁŘENÍ (HELÁN A KOL., 1997).	4
OBR. 3: VLIV MATERIÁLU A NAPĚTÍ ANODY NA INTENZITU SPOJITÉHO RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ (HELÁN A KOL., 1997).	4
OBR. 4: IONIZACE ATOMU (NIELSEN A McMORROW, 2011).....	6
OBR. 5: VZNIK CHARAKTERISTICKÉHO RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ (NIELSEN A McMORROW, 2011).	6
OBR. 6: CHARAKTERISTICKÉ RENTGENOVÉ ČÁRY SÉRIE K (HELÁN A KOL., 1997).	7
OBR. 7: SCHÉMA APARATURY PRO ENERGIIVĚ DISPERZNÍ RENTGENFLUORESCENČNÍ ANALÝZU (HELÁN A KOL., 1997).	10
OBR. 8: VOLBA MÍST ODBĚRŮ VZORKŮ (MAŇOUR, 1987).....	13
OBR. 9: ZVOLENÁ LOKALITA (PODKLADOVÉ MAPY Z HTTP://GEOPORTAL.CUZK.CZ/).....	16
OBR. 10: VYHLOUBENÉ SONDY A A B.	17
OBR. 11: PŮDNÍ PROFIL SONDY A A B.....	18
OBR. 12: SPEKTRÁLNÍ ANALÝZA VZORKU PŮDY ČI SEDIMENTU V TERÉNU.	21
OBR. 13: SPEKTRÁLNÍ ANALÝZA VZORKU TĚŽKÉ FRAKCE.	21
OBR. 14: VZOREK Z1 S OBLÁZKEM RUTILU.	25
OBR. 15: VZOREK Z12.....	25
OBR. 16: PLÍŠEK VELIKOSTI 0,88 MM ZE VZORKU Z13.....	26
OBR. 17: OBSAH SI VE VZORCÍCH PŘED A PO ŠLICHOVÉ PROSPEKCI S CHYBOVÝMI ÚSEČKAMI.	27
OBR. 18: OBSAH TI VE VZORCÍCH PŘED A PO ŠLICHOVÉ PROSPEKCI S CHYBOVÝMI ÚSEČKAMI.	28
OBR. 19: OBSAH U VE ŠLICHU S CHYBOVÝMI ÚSEČKAMI.....	29
OBR. 20: OBSAH CU VE VZORCÍCH PŘED A PO ŠLICHOVÉ PROSPEKCI S CHYBOVÝMI ÚSEČKAMI.....	30
OBR. 21: ZRNA RUTILU ZE VZORKU Z12.....	31
OBR. 22: VZOREK RUTILU Z NADSÍTNÉ FRAKCE VZORKU Z9 PŘI 30X ZVĚTŠENÍ.....	32
OBR. 23: MÍSTA BODOVÝCH ANALÝZ ZLATINKY ZE VZORKU Z10.	33
OBR. 24: PLOŠNÁ ANALÝZA VZORKU ZLATA.	34
OBR. 25: MÍSTO PLOŠNÉ ANALÝZA VZORKU RUTILU.	35

Seznam tabulek

TAB. 1: SEZNAM ODEBRANÝCH VZORKŮ	19
TAB. 2: DETEKČNÍ LIMITY MĚŘENÍ VYBRANÝCH PRVKŮ PRO PŘENOSNÝ XRF SPEKTROMETR OLYMPUS DELTA PROFESSIONAL (LIMITS OF DETECTION, OLYMPUS NDT)	20
TAB. 3: HMOTNOST RUTILU V NADSÍTNÉ FRAKCI	24
TAB. 4: VELIKOST A POČET ZLATINEK NALEZENÝCH VE VZORCÍCH	26
TAB. 5: OBSAH VYBRANÝCH PRVKŮ VE VZORCÍCH A JEJICH ODCHYLKY V MG.KG^{-1} , ZAOKROUHLENO NA CELÁ ČÍSLA. B.D. = POD MEZÍ DETEKCE	30
TAB. 6: VÝSLEDKY EDX ANALÝZ ZLATÉHO PLÍŠKU ZE VZORKU Z10. B.D. = POD MEZÍ DETEKCE	33
TAB. 7: VÝSLEDNÁ HMOTNOSTNÍ KONCENTRACE PRVKŮ VE VZORCÍCH RUTILU ZE TŘÍ MĚŘENÍ. B.D. = POD MEZÍ DETEKCE	34
TAB. 8: PSEUDOTOTÁLNÍ OBSAHY AU V LUČAVCE KRÁLOVSKÉ PŘEPOČTENÉ NA PŮVODNÍ KONCENTRACI V PŮDĚ A SEDIMENTU V MG.T^{-1} . B.D. = POD MEZÍ DETEKCE	36
TAB. 9: SEMIKVANTITATIVNÍ ZASTOUPENÍ MINERÁLŮ PODLE KORUNDOVÝCH ČÍSEL. XXX > 10 %, XX 5 - 10 %, X < 5 %	36

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Cíl práce a hypotéza.....	1
3. Teoretická část	2
3.1 Rentgenové záření.....	2
3.1.1 Zdroje rentgenového záření	3
3.1.2 Vznik primárního rentgenového záření	3
3.1.3 Vznik charakteristických rentgenových čar.....	6
3.1.4 Využití rentgenového záření v analytické chemii.....	7
3.2 Metoda rentgenfluorescenční spektroskopie	8
3.2.1 Popis metody.....	8
3.2.2 Rentgenfluorescenční spektrometry	9
3.2.3 Využití v praxi	10
3.3 Geochemická prospekce	12
3.3.1 Šlichová prospekce	12
4. Metodika	15
4.1 Lokalita odběru vzorků.....	15
4.2 Odběr vzorků	17
4.3 Analýza vzorků v terénu přenosným XRF spektrometrem	19
4.4 Úprava vzorků a laboratorní analýza	22
5. Výsledky	24
5.1 Hmotnost rutilu v nadsítné frakci	24
5.2 Pozorování pod trinokulární stereo lupou.....	24
5.3 Výsledky měření přenosným XRF spektrometrem	27
5.4 Skenovací elektronová mikroskopie	31
5.5 Pseudototální obsahy prvků v lučavce královské	35
5.6 Prášková rentgenová difrakce	36

6. Diskuze	37
7. Závěr	41
8. Seznam literatury	43

1. Úvod

Objev rentgenových paprsků znamenal pro vědu veliký posun vpřed; dnes je toto záření využíváno v širokém spektru vědních oborů a zvláště pak se využívá k určení chemického a prvkového složení látek. Pro měření ex situ je už delší dobu k dispozici široká škála velice přesných analytických přístrojů, ale až miniaturizace a pokrok ve výpočetní technice umožnily výrobu lehkých přenosných přístrojů. V případě této práce rentgenového fluorescenčního spektrometru, díky němuž je možno analyzovat odebrané vzorky přímo v terénu bez zdlouhavých a náročných příprav.

Vybraná oblast pro odběr vzorků mezi obcemi Kozohlody a Podmoky u Golčova Jeníkova je známá pozůstatky po historické těžbě zlata, které vedly v šedesátých letech minulého století k výzkumným pracím, během nichž byla nalezena místa anomálně obohacena rutilem společně s ryzím zlatem a dalšími doprovodnými těžkými minerály.

Ke sledování výskytu těžkých minerálů se mnohdy používá šlichová prospekce, která je známá zejména pro své uplatnění při hledání zlata a patří mezi nejjednodušší a nejstarší metody geochemické prospekce. Tato práce se zaměřuje právě na možnost využití moderní metody přenosné rentgenové fluorescenční spektroskopie společně se šlichovou prospekci pro sledování obsahu zlata a dalších doprovodných minerálů, zvláště pak rutilu.

2. Cíl práce a hypotéza

Cílem práce je popsat metodu rentgenfluorescenční analýzy a geologické prospekce, jejich princip, využití v praxi a navrhnout možnosti propojení. V praktické části vytvořit metodiku odběru vzorků, provést šlichovou prospekci společně s XRF analýzou a srovnat její výsledky s poznatky z pozorování pod trinokulární stereo lupou a s výsledky ze skenovacího elektronového mikroskopu, emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem z rozkladu lučavkou královskou a mineralogickou analýzou pomocí práškové rentgenové difrakce. Zvážit využití XRF analýzy při šlichové prospekci zlata a dalších vybraných prvků v sedimentech.

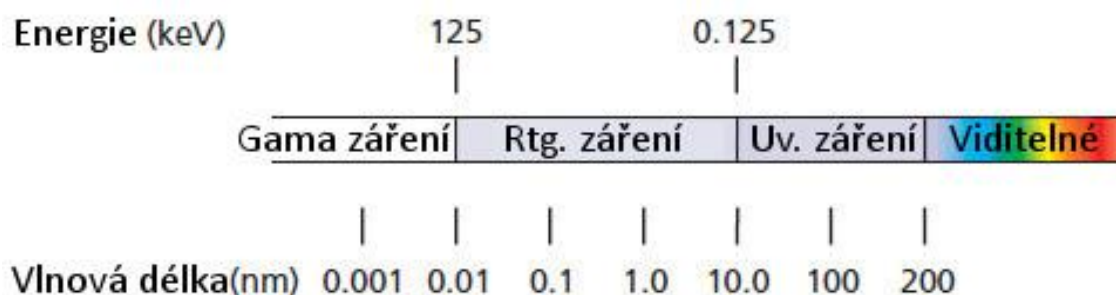
Hypotézou práce je, že přenosnou XRF spektroskopií je možno využít k zjišťování obsahu zlata a dalších prvků v sedimentech.

3. Teoretická část

3.1 Rentgenové záření

Zprávu o novém záření, dříve neznámém typu radiace publikoval Wilhelm Konrád Röntgen v prosinci roku 1895 v časopise „Sitzungsbericht Med. – Phys. Gesellschaft“. Toto záření vznikalo při pokusu s katodovými paprsky, Röntgen tento objev učinil náhodou, když při průchodu černým papírovým stínítkem pozoroval vzniklé viditelné fluorescentní záření na stínítku. Nový naprosto neznámý typ radiace tedy označil jako paprsky X, které měly tyto vlastnosti: šířily se přímočaře, neovlivňovalo je magnetické pole a měly vysokou prostupnost (Pavlinsky, 2008).

V anglicky mluvících zemích se používalo a používá označení „X – radiation“ či „X – ray“ vycházející z původního názvu paprsky X. Nedlouho po objevu se také vžilo pojmenování podle objevitele, a to záření rentgenové. Neilsen a McMorro (2011) ho popisují jako krátkovlnné pronikavé elektromagnetické záření s vlnovou délkou v jednotkách Ångström, kde $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$. Podle Krause (1985) je rentgenové záření v elektromagnetickém spektru „umístěno“ mezi ultrafialovým zářením a zářením gama, jak je znázorněno na Obr. 1, z hlediska vlnových délek neexistuje mezi těmito druhy záření ostrá rozhraní, rozdílly jsou však v mechanismu jejich vzniku.



Obr. 1: Rozdělení elektromagnetického spektra v oblasti rentgenového záření (Brouwer, 2010).

Zájem o Röntgenův objev byl enormní a v následujících dvanácti měsících bylo publikováno více než tisíc studií zabývajících se tímto zářením. Důležitost tohoto objevu je

možno demonstrovat i na faktu, že do roku 1927 bylo uděleno celkem šest Nobelových cen za objevy v oblasti nového záření. V roce 1908 například Barkley a Sandler objevili rentgenfluorescenční záření a zjistili, že fluorescenční záření, které bylo emitováno ozařováním objektů rentgenovým zářením, je pro tyto objekty charakteristické. Maďarský vědec Hevesy společně s Kosterem v roce 1932 použili rentgenfluorescenční záření pro detekci předpovídaného prvku se 72 protony, hafnia. V současné době jsou rentgenfluorescenční metody významnou součástí analytické chemie (Pavlinisky, 2008).

3.1.1 Zdroje rentgenového záření

Přirozenými zdroji rentgenového záření jsou hlavně hvězdy; uměle lze rentgenové záření získat v rentgenové trubici dopadem urychlených elektronů na anodu rentgenky, kdy vzniká primární rentgenové záření. Ozařováním látek primárním rentgenovým zářením je buzeno sekundární, fluorescenční rentgenové záření. Dalším zdrojem rentgenového záření jsou urychlovač a některé radionuklidy (Fukátko, 2007).

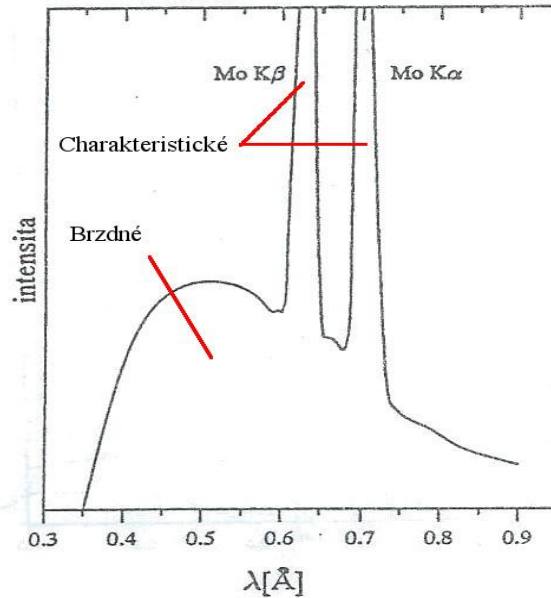
3.1.2 Vznik primárního rentgenového záření

Z hlediska vzniku rozlišujeme dva typy rentgenového záření vycházejícího z anody rentgenky zobrazené na Obr. 2. Brzdné rentgenové záření vzniká při zabrzdění urychleného elektronu na anodě. K tomu dochází ve chvíli, kdy se elektron dostane do blízkosti atomového jádra materiálu anody, v jeho elektrostatickém poli zpomaluje a zakřivuje se dráha letu, čímž dochází ke ztrátě kinetické energie, která je následně přeměněna na foton. Protože elektrony ztrácejí jinou část své kinetické energie, vznikají fotony s různými vlnovými délkami rentgenového záření. Proto se toto spektrum označuje za spojité. Jeho intenzita a vlnová délka je závislá na napětí a materiálu anody (Obr. 3) (Nielsen a McMorrow, 2011; Helán a kol., 1997; Pavlinisky, 2008).

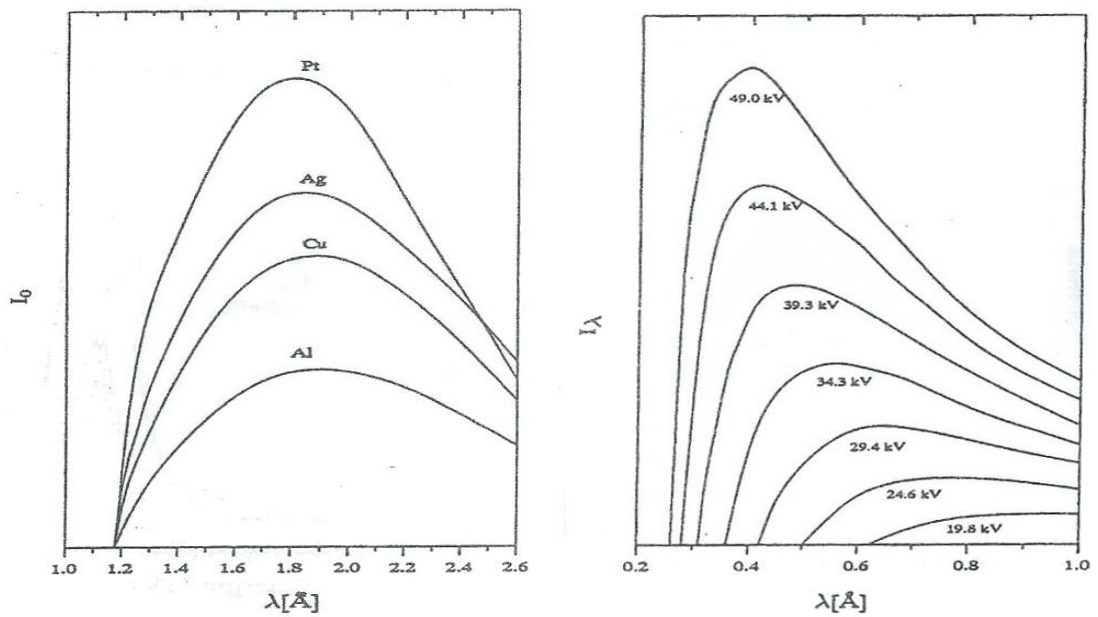
Helán a kol. (1997), Pavlinisky (2008) shodně jako Nielsen a McMorrow (2011) uvádějí, že druhým typem je charakteristické rentgenové záření, které má nespojitě čárové spektrum a vzniká při dopadu urychlených elektronů na anodu.

Elektrony mohou skokem přecházet několik hladin, nazývaných též slupkami. Hladiny, po kterých se elektrony pohybují, jsou dle Bohrova modelu kruhové nebo též eliptické. Elektrony pro příslušný prvek se mohou pohybovat pouze po určitých kvantových

drahách. Těchto drah, takzvaných hladin je celkem 7 a jsou označeny K, L, M, N, O, P, Q (Fukátko, 2007).



Obr. 2: Brzděné a charakteristické záření (Helán a kol., 1997).



Obr. 3: Vliv materiálu a napětí anody na intenzitu spojitého rentgenového záření (Helán a kol., 1997).

V závislosti na atomovém čísle se postupně zaplňují slupky K (1s), L (2s, 2p), M (3s, 3p, 3d),... elektrony. Slupky všech atomů jsou budovány prakticky stejně, u slupek K a L

nenacházíme ani malé odlišnosti. Vzhledem ke stoupajícímu náboji jádra jsou elektrony těchto slupek vázány v atomu stále silněji (Helán a kol. 1997).

Energie potřebná pro vytržení elektronu z hladiny q ($q = K, L, M, \dots$) mimo atom se nazývá vazební energie E_q , při vytržení elektronu z hladiny q vznikne na této hladině prázdné místo, atom je ionizován a má energii E_q . Tyto vazební energie se řádově liší. Podle Helána a kol. (1997) platí následující vztah:

$$E_K > E_L > E_M > \dots$$

Po dopadu urychleného elektronu dojde k předání kinetické energie, což má za následek excitaci či ionizaci elektronu znázorněnou na Obr. 4, kterému byla tato energie předána. Počáteční stav pro vznik charakteristického rentgenového záření je tedy chybějící elektron na vnitřní hladině, ionizovaný atom má energii $E_{poč}$ a je nestabilní. Konečným stavem je chybějící elektron na libovolné vyšší hladině dané výběrovými pravidly, který obsadí prázdné místo na vnitřní hladině, atom má energii E_{kon} a je stabilní. Při přechodu atomu ze stavu $E_{poč}$ do stavu E_{kon} na Obr. 5 se příslušný rozdíl energie vyzáří ve formě fotonu o energii, která je podle Helána a kol. (1997) a Nielsen a McMorrow (2011) definována vztahem:

$$\frac{hc}{\lambda} = E_{poč} - E_{kon}$$

Kde: h = Planckova konstanta

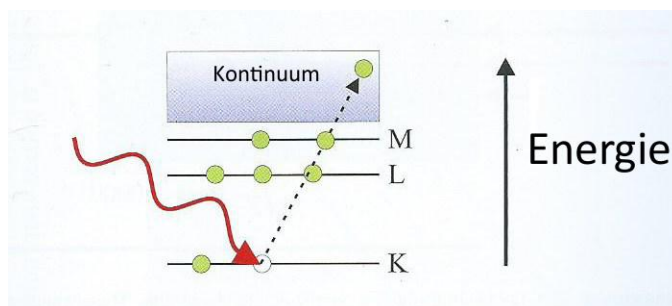
c = rychlost světla

λ = vlnová délka

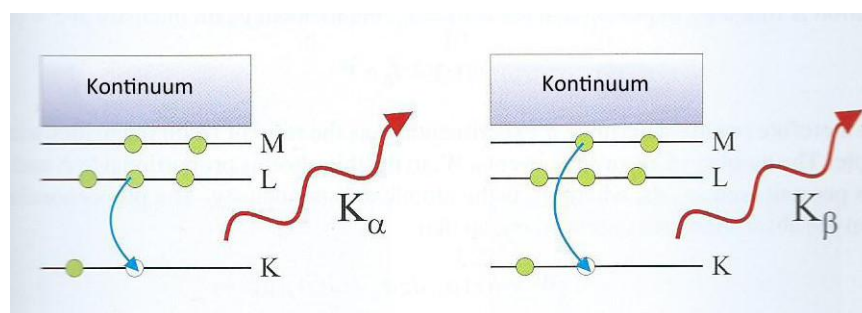
Pro energii E odpovídající vlnové délce λ tedy platí:

$$E \times \lambda = 12,3981 (eV \times \text{Å})$$

Je tedy zřejmé, že foton můžeme charakterizovat buď energií nebo vlnovou délkou.



Obr. 4: Ionizace atomu (Nielsen a McMorow, 2011)



Obr. 5: Vznik charakteristického rentgenového záření (Nielsen a McMorow, 2011).

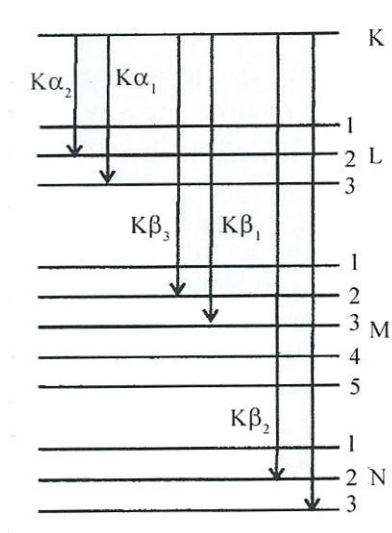
3.1.3 Vznik charakteristických rentgenových čar

Během charakteristického rentgenového záření vznikají fotony o energii přibližně odpovídající rozdílu energií mezi počátečním a konečným stavem atomu, spektrum je čárové a závislé na materiálu anody.

Ozařováním vzorku tímto primárním rentgenovým zářením z rentgenky bude docházet dle Krause (1985) k superpozici těchto základních efektů: fotoefekt, Comptonův jev, tvoření párů a pružný rozptyl. Všechny tyto jevy způsobují, ať už přímo či nepřímo, že se energie procházejících rentgenových paprsků předá sekundárnímu záření.

Pro tvorbu charakteristických spektrálních čar je nejvýznamnějším jevem fotoefekt, kdy foton předává svojí kinetickou energii elektronu a pokud je energie fotonu vyšší, než je vazební energie elektronu, dojde k jeho vyražení z atomu a toto volné místo na příslušné hladině je zaplněno elektronem z hladiny vyšší. Tuto část záření, při kterém je elektron z atomu vyražen, označujeme jako záření absorbované. To je dále doprovázeno vybuzením sekundárního rentgenového záření, označovaného také jako fluorescenční. Energie fotonu tohoto fluorescenčního záření závisí na atomovém čísle atomu, typu přechodu mezi hladinami a vznikají charakteristické rentgenové čáry (Kraus, 1985).

Tyto charakteristické rentgenové čáry mají tedy intenzitu a vlnovou délku odpovídající prvkovému složení ozařovaného vzorku, například při přechodu elektronu z hladiny L do hladiny K vznikají charakteristické čáry série K (Obr. 6) a podle celkové charakteristiky rentgenových čar můžeme určit kvalitativní i kvantitativní vlastnosti vzorku (Helán a kol., 1997; Pavlinsky, G. V., 2008; Kraus, I., 1985).



Obr. 6: Charakteristické rentgenové čáry série K (Helán a kol., 1997).

3.1.4 Využití rentgenového záření v analytické chemii

Jevy související se vznikem rentgenového záření nebo jeho interakcí s hmotou jsou základem analytických metod. Helán a kol. (1997) uvádějí mezi tyto metody rentgenovou difrakci, takzvanou XRD metodu, elektronovou analýzu (EMPA) a rentgenfluorescenční spektrometrii.

Rentgenová difrakce používá pro vznik difrakčního obrazu, jehož analýza umožňuje stanovit rozmístění atomů nebo iontů ve zkoumaném objektu, typ interakce nazývaný pružný rozptyl (Kraus, 1985). Určuje se krystalové složení vzorků a na základě toho provádí kvalitativní a kvantitativní analýza, využití nachází zejména v mineralogii (Helán a kol., 1997). Elektronová mikroanalýza bývá součástí elektronových mikroskopů a využívá reakcí urychlených elektronů na povrchu vzorku, kdy je rentgenové záření buzeno z velice malého vzorku a je možno provést analýzu přesně vybraných bodů (Helán a kol., 1997)

3.2 Metoda rentgenfluorescenční spektroskopie

3.2.1 Popis metody

Vznik charakteristického fluorescenčního záření popisuje kapitola 3.1.3, metoda rentgenfluorescenční spektrometrie, označována také velmi často zkratkou XRF, využívá vzniku charakteristických spektrálních čar pro kvantitativní a kvalitativní analýzu, která podává rychlý přehled o velmi široké škále prvků, jak uvádí Helán a kol. (1997) od Be až po transurany.

Rentgenfluorescenční spektrometrie je ve srovnání s jinými druhy analytických metod nedestruktivní, rychlá a velice snadná na přípravu vzorků. Ty mohou být podle Helána a kol. (1997) pevné, kompaktní, v tenkých vrstvách, práškové a kapalné. Jedná se tedy o velice univerzální metodu. Nielsen a McMorrow (2011) uvádějí, že limity detekce jsou u středně lehkých a těžkých prvků v jednotkách $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i nižší. Nevýhodou mohou být silné interference, ovlivnění mezi prvky a z tohoto důvodu nutnost používání drahých matričních standardů při kalibraci (Nielsen a McMorrow, 2011).

Nedestruktivní, snadná a rychlá příprava vzorků předurčuje použití v mnoha vědních oborech a výrobních odvětvích. V hutnictví a v průmyslu silikátů umožňuje řízení technologického procesu, jeho kontrolu a analyzování surovin, meziproductů, vedlejších produktů, odpadů výroby a samotných konečných produktů. Ve strojírenství umožňuje rychlou identifikaci konstrukčních materiálů a díky mobilitě měřících přístrojů i měření v terénu. Geologie využívá zejména rychlé kvalitativní a semikvantitativní analýzy, která často stačí pro rozhodnutí, jestli nalezené obsahy prvků mohou mít hospodářský význam. Chemický průmysl využívá velké univerzálnosti ke kontrole nejrůznějších produktů a například k identifikaci starších zásob, petrochemický průmysl stanovuje obsah P, S, Cl a ořerových kovů v palivech a mazivech. V oblasti životního prostředí je tato metoda vhodná pro analýzu aerosolů na filtrech, prašného spadu, při kontrole terénu jeho zamoření a v případě třídění odpadů umožňuje objevit toxické látky, podle kterých se dělí do příslušných kategorií. Zemědělství využívá pro analýzu půd, přísad krmných směsí a další (Helán a kol., 1997).

3.2.2 Rentgenfluorescenční spektrometry

Klasický XRF spektrometr funguje takto: na vzorek působí energie ve formě rentgenového záření z rentgenové lampy nebo radioaktivní záření z radionuklidu, čímž dochází k vybuzení charakteristických spektrálních čar prvků vzorku. Takto vzniklé sekundární záření v sobě nese informaci o prvkovém složení vzorku a podle toho, jak je sekundární záření dále zpracováno dělíme spektrometry na vlnově disperzní (WD XRF) a energiově disperzní (ED XRF) (Helán a kol., 1997).

U vlnově disperzního je záření rozkládáno na mřížce krystalu a oddělený paprsek o zvolené vlnové délce dopadá na detektor, který registruje prošlé fotony ve formě pulzů, jejichž četnost odpovídá intenzitě záření.

Energiově disperzní spektrometr záření před dopadem na detektor nerozkládá, to tedy dopadá jako celek a až detektor rozkládá vstupující záření podle energie fotonů. Základní schéma zařízení je popsáno na Obr. 7. Signál je následně elektronicky dělen podle amplitudy pulzů odpovídající energii registrovaného fotonu. Četnost fotonů příslušející určité amplitudě pulzu pak odpovídá intenzitě záření dané spektrální čáry a informace o míře obsahu prvku ve vzorku se udává podle výšky nebo plochy takzvaného píku.

Mezi hlavní výhody energiově disperzních spektrometrů patří simultánní měření všech prvků ve zvolené energetické oblasti a to už v průběhu měření. Energetické spektrum vzorků se zobrazuje na displeji po celou dobu měření. Také jsou daleko menší než vlnově disperzní a tím, že obsahují velmi málo mechanických částí jsou konstrukčně velmi jednoduché, daleko méně poruchové a tím pádem i vhodnější pro práci v terénu (Helán a kol., 1997).

Nevýhodou měření XRF spektrometry je malá prostupnost hmotou, ta závisí na vlastnostech analyzovaného vzorku a proto získáváme údaje z měření pouze ze svrchní části, ne z celého vzorku. U vzorků půd je prostupnost v řádech jednotek milimetrů, v případě pevných materiálů, jako je například ocel, je prostupnost v řádech stovek až desetitisíců mikrometrů (Potts a kol., 2008; Kalnicky a kol., 2001).



Obr. 7: Schéma aparatury pro energiově disperzní rentgenfluorescenční analýzu (Helán a kol., 1997).

3.2.3 Využití v praxi

Využití μ XRF jako potencionální techniky pro sledování znečištění ovzduší. V průmyslové čtvrti Brescia na severu Itálie sledovali znečištění rizikovými prvky a jeho vliv na lišejník *Xanthoria parietina* jako biosenzoru. Odebrané vzorky analyzovali pomocí μ XRF analýzy přímo v terénu a dále srovnávali s výsledky z atomové absorpční spektrometrie, před kterou byly vzorky rozdraceny v třecí misce a byl proveden rozklad. K 150 mg vzorku byly přidány dvě směsi činidel, první tvořilo 5 ml HNO_3 o koncentraci 70 % a druhou 5 ml HNO_3 a 2 ml H_2O_2 o koncentraci 30 %. Na základě tohoto srovnání dospěli k závěru, že pro některé kovy jako jsou Fe, Mn, Zn a Cd jsou výsledky měření z μ XRF srovnatelné s výsledky z atomové absorpční spektrometrie. Dále tato práce ukazuje, že sledování rizikových prvků pomocí μ XRF má mnoho výhod: rychlost měření bez nutnosti složité úpravy vzorku, díky rychlému měření možnost analyzování většího počtu vzorků přímo na místě, analýza širokého spektra prvku najednou, po kalibraci dosažení spolehlivých výsledků. S ohledem na tyto skutečnosti navrhuje tuto metodu pro sledování a dohled nad znečištěním ovzduší v průmyslových zónách (Bontempi et al., 2008).

Radu a Diamond (2009) srovnávali výsledky znečištění půdy stanovené pomocí atomové absorpční spektrometrie a přenosného XRF spektrometru. V oblasti severní části irského hrabství Tipperary bylo odebráno sedmnáct vzorků půdy, kde v minulosti probíhala těžba stříbra a došlo ke znečištění půdy v okolí těchto dolů. Zmrazené vzorky v polyethylenových sáčcích byly analyzovány pomocí přenosných XRF přístrojů značky NITON skrze sáčky, prázdné sáčky následně měřili jako vzorky slepé, aby minimalizovali nepřesnosti měření.

Před atomovou absorpční spektrometrií byly vzorky rozloženy pomocí lučavky královské (ISO 11466, 1995), k 3 g půdy bylo přidáno 21 ml HCl o koncentraci 35 % a 7 ml 65 % HNO₃, dále byly vzorky udržovány přes noc při laboratorní teplotě a poté uvedeny na 2 hodiny k varu. Ke vzorkům bylo přidáno 25 ml vody, proběhla filtrace přes filtrační papír o velikosti pórů 2.5 μm a doplnění vody na 100 ml. Pomocí atomové absorpční spektrometrie byla určena koncentrace Pb, As, Cu, Zn a výsledky pro tyto prvky srovnali s přenosnou XRF spektrometrií. Regresní koeficient R² pro Pb, As, Cu, Zn byl 0.996, 0.991, 0.959, 0.843 v tomto pořadí. Přestože je samotná atomová spektrální analýza velice rychlá a přesná, je nutné před jejím provedením převést vzorek do roztoku, což je velmi nákladná a zdlouhavá příprava. V případě znečištění půdy, kdy je vhodné použití rychlé a spolehlivé analytické metody in situ pro zjištění rizikových prvků jako jsou Pb, As, Cu a Zn je možné použití přenosných XRF přístrojů. Pro tyto prvky dosahují výsledky měření vzorků půdy pomocí přenosných XRF spektrometrů srovnatelných výsledků s atomovou absorpční analýzou po rozkladu vzorků pomocí lučavky královské (ISO 11466, 1995), tomu odpovídá i regresní koeficient R² blízký se hodnotě 1 (Radu a Diamond, 2009).

Určení koncentrace Zn a Pb v kontaminovaných půdách za pomoci energiově disperzního XRF spektrometru v oblasti, kde se pohyboval obsah Zn mezi 800 – 2000 mg.kg⁻¹ a Pb v rozsahu 200 – 600 mg.kg⁻¹. Vzorky byly odebrány z hloubky 0 – 25 cm ve znečištěné oblasti, sušeny při laboratorní teplotě, následně v třecí misce rozdrčeny na prášek a přesety přes 0,25 mm síto. Tento prášek byl stlačen a analyzován v různých úhlech dopadu rentgenového záření na povrch. Při dodatečném vysoušení a žíhání odebraných vzorků při teplotách 105°C, 300°C a 900°C byl měřen váhový úbytek materiálu.

Ke srovnání výsledků byla použita metoda atomové absorpční spektrometrie a vlnově disperzní XRF spektrometrie. Při srovnání výsledků měření dospěli k závěru, že metoda vlnově disperzní XRF spektrometrie je velice užitečná pro stanovení stopových prvků ve zkoumané oblasti a zároveň snižuje počet vzorků pro laboratorní analýzu jinými metodami. Příprava vzorku zahrnuje pouze vysušení a rozdrčení na prášek, což značně zkracuje analytický proces a umožňuje odhadnout znečištění na velké ploše. Nicméně takto provedená měření přímo na místě jsou stále pouze orientační a vyžadují korekci vzhledem k výchozím vlastnostem půdy jako je zrnitost, vlhkost a další. (Sitko et al, 2004).

Ve zlatém podzemním dole Plutonic v Západní Austrálii byly vyvrtány dva vrty o hloubce 185m a pro analýzu jádra vrtu byl použit přenosný XRF spektrometr. Byly sledovány zejména prvky Cr, Zr a K, které značí přítomnost plutonických těles, zvláště pak

magmatických toků, na jejichž okraji docházelo k mineralizaci zlata. Výsledky studie ukazují, že systematické měření vrtného jádra pomocí XRF má potenciál pro zlepšení porozumění stratigrafie ložisek nerostných surovin a lepšímu lokalizování míst, kde docházelo k mineralizaci v místech, kudy proudilo magma (Gazley a kol., 2011).

3.3 Geochemická prospekce

Potřeba nerostných surovin je stále velká a se zvyšováním jejich těžby došlo v mnoha státech k vyčerpání známých a snadno přístupných ložisek. Proto se pozornost obrací k méně prozkoumaným oblastem a k vyhledávání hůře přístupných ložisek. Průzkum je spjat s celou řadou problémů a vyžaduje použití přesných, ale ekonomicky a ekologicky nenáročných metod. Jelínek a kol. (1988) uvádí, že ve výčtu klasických geologických postupů hrají nejdůležitější roli metody geofyzikální a geochemické prospekce.

Vlastní geochemická prospekce je aplikací studia sledujícího zákonitosti distribuce chemických prvků a jejich sloučenin v přírodním prostředí. Sleduje se rozdělení prvků v horninách (litogeochemie), pokryvných útvarech (půdní metalometrie), vodách (hydrochemie), biosféře (biochemie), plynových směsích (atmogeochemie) a sedimentace vodotečí (šlichová prospekce). Tyto metody tedy poskytují údaje o struktuře rozptylu jednotlivých chemických prvků ve svrchní části zemské kůry, přitom se vychází z určitého předpokladu celkového rozptylu a migrace chemických prvků v geosférách, že je v jakémkoliv bodu Země obsah jakéhokoli prvku větší než nula (Jelínek a kol., 1988).

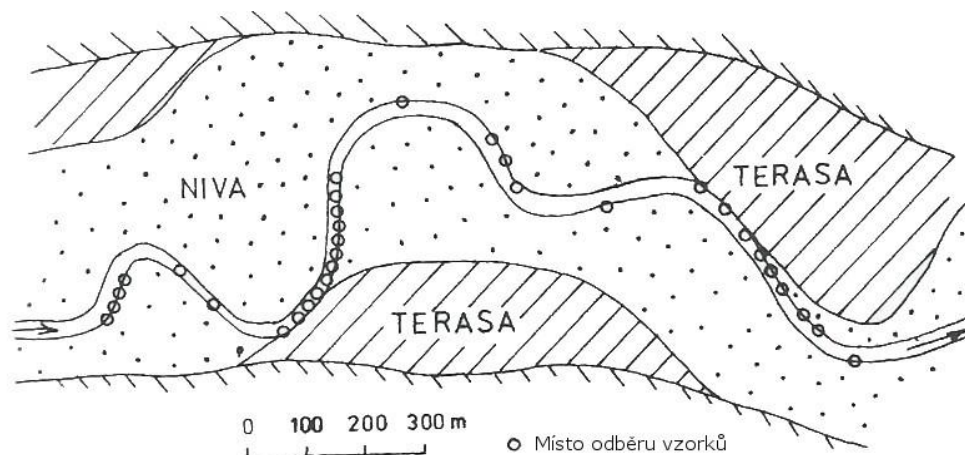
3.3.1 Šlichová prospekce

Metoda šlichové prospekce je zařazována mezi geochemické metody a podle Reného (2007) je založena na sledování jednotlivých těžkých minerálů, nesleduje tedy samotnou distribuce prvků. Hlavním předmětem zájmu jsou tzv. těžké minerály, vyznačující se kromě vysoké specifické hmotnosti i odolností vůči chemickému zvětrávání. Během zvětrávání ložisek nerostných surovin dochází k postupnému uvolňování minerálů, které jsou následně přenášeny vodními toky či gravitačním pohybem a vytvářejí tak charakteristické nánosy těžkých minerálů, které mohou být velice vzdáleny od ložiska z něhož pocházejí. Tato metoda se uplatňuje jak při geochemickém, tak i mineralogickém výzkumu, který umožňuje jednoduché a rychlé určení minerálního potenciálu oblasti. Toho se využívá při regionální a detailní etapě prospekce ve všech klimatických zónách (Maňour, 1987; Jelínek a kol., 1988).

Šlichová prospekce, neboli rýžování bylo využíváno při vyhledávání ložisek zlata a cínových rud již ve starověku a raném středověku (René, 2007), kdy naši předkové využívali nevědomky skutečnost, že se v okolí ložiska vystupujícího na povrch vyskytují charakteristické a snadno oddělitelné minerály značící přítomnost tohoto ložiska. Díky migraci minerálů a sledováním cesty, kterou se od svého zdroje vzdalovaly, bylo a je možné ložisko nalézt.

Kromě klasického vzorkování vodotečí je možné podle Maňoura (1987) použít šlichovou prospekci v případě regionálního geochemického průzkumu, který se provádí s cílem rámcově vymezit vhodné oblasti pro vyhledávání ložiskových mineralizací, dále v etapě základního geochemického průzkumu a také při detailním průzkumu. Například pro území Českého masivu jsou v archivu České geologické služby k dispozici rozsáhlé datové soubory regionální šlichové prospekce.

Před odběrem vzorků pro následnou šlichovou prospekci je nutné zvolit vhodné místo (Obr. 8), to by se mělo nacházet v místech mírnějšího proudění toku, mělčin nebo nárazového břehu, kde se nacházejí vhodné a málo vytríděné sedimenty se zrnitostním spektrem od jemnozrnného písku až po větší valounky. Volba takovýchto míst je nutná pro možnost vzájemného srovnání. Odebírání materiálu je optimální z hloubky 20 – 40 cm pod povrchem říčního dna, objem sedimentu by měl být přibližně mezi 5 – 15 l. Po odběru materiálu nastává samotné rýžování, které má za cíl oddělit lehčí minerály od minerálů těžších pomocí proudu vody. Pro ruční šlichování se používají misky, žlábký a pánve připomínající tvarem obrácený čínský klobouk. Ještě před samotným rýžováním se odstraní větší frakce přeseťím materiálu pod vodou na přes síto s velikostí ok 1 - 3 mm.



Obr. 8: Volba míst odběrů vzorků (Maňour, 1987).

Samotnou techniku šlichování je nutno přizpůsobit vlastnostem vzorku, jedná se o pomalé odplavování lehčích minerálů krouživými pohyby misky či pánve, jejichž okraj je vždy na jedné straně lehce pod hladinou vody. Změnami směru a jemným natřásáním obsahu pánve se dostávají těžké minerály blíže ke dnu pánve a nehrozí jejich odplavení spolu s lehčími minerály. Aby nedošlo ke kompaktnosti vzorku a slepování zrn, provádí se v průběhu šlichování odstraňování jílu mírným proudem vody a prohrabováním vzorku (Maňour, 1987; Jelínek a kol., 1988, René, 2007).

4. Metodika

4.1 Lokalita odběru vzorků

Lokalita zvolená pro odběr vzorků se nachází poblíž Golčova Jeníkova na Vysočině, z pohledu vyšších geomorfologických jednotek patří podle Demka a kol. (1987) tato oblast do Česko – Moravské subprovincie, oblasti Českomoravské vrchoviny. Z hlediska menších geomorfologických celků a nižších jednotek se jedná o Golčojeníkovskou pahorkatinu v rámci Kutnohorské plošiny a celku Hornosázavské pahorkatiny. Tato plochá pahorkatina má nakloněný povrch od severu k jihu a je tvořena převážně rulami, na východě svorem a s ostrůvky křídových usazenin (Demek a kol., 1987).

Samotné místo odběru vzorků je znázorněno na Obr. 9, nachází se na levém břehu potoka Brslenka mezi obcemi Kozohlody a Podmoky na rozhraní katastrálních území těchto obcí. Terén je svažité směrem k potoku, ve svahu převažují vzrostlé stromy smrku ztepilého (*Picea abies*). Podél toku se nacházejí pozůstatky po předchozí činnosti zlatokopů v podobě malých kopečků a sejp v přibližné délce dvou kilometrů. Pavliš (1999) a Morávek a kol. (1992) uvádějí, že tyto zbytky po historické těžbě vedly v šedesátých letech minulého století k průzkumným pracím, při nichž objevili zlato koncentrující se ve spodní poloze nevytřídných sedimentů, štěrků, písků o mocnosti 0,2 – 0,6m.

Novák (1971) uvádí, že náplavy jsou místy anomálně obohaceny rutilem a ryzím zlatem. Obsah zlata dosahuje až 2 g.t^{-1} a nalézají se zde dva typy. Prvním jsou silně opracované zlatinky s vysokou ryzostí pravděpodobně pocházející ze staršího sedimentárního pokryvu a druhým typem je neopracované elektrum místy srůstající s křemenem (Morávek, 1992). Rutil se vyskytuje velmi hojně, podle Morávka (1992) až v koncentraci 40 kg.t^{-1} sedimentu a tvoří tak velkou část těžké frakce. Novák (1971) uvádí, že spolu s nimi se vyskytují další těžké minerály: amfibol, apatit, biotit, kyanit, granáty, ilmenit, magnetit, muskovit, sillimanit, titanit, turmalín, zirkon a železité konkrce.



Obr. 9: Zvolená lokalita (podkladové mapy z <http://geoportal.cuzk.cz/>).

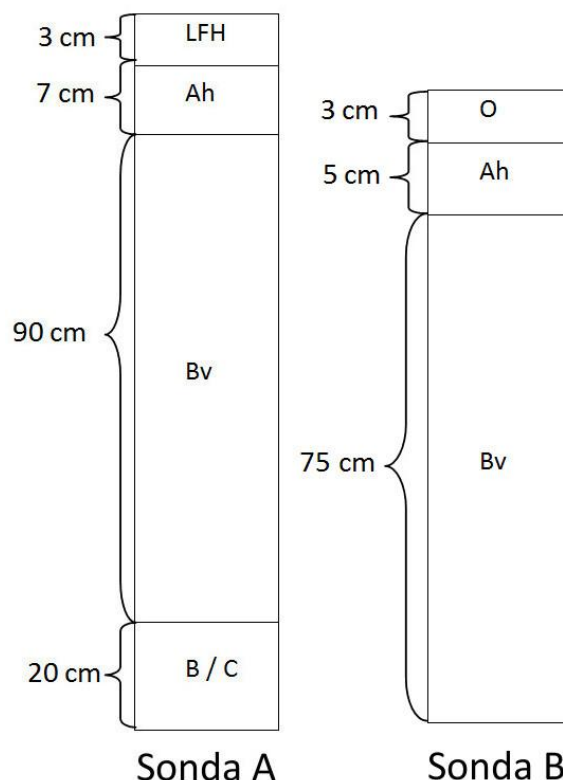
4.2 Odběr vzorků

Odběr půdy pro následnou šlichovou prospekci byl proveden v lehce svažitém terénu ze dvou půdních sond na Obr. 10 vzdálených od sebe přibližně patnáct metrů a z odhaleného říčního břehu mezi kořeny stromu tak, že ve výšce dna sondy jedné začínala sonda druhá, tím bylo docíleno vertikálního průřezu půdy a možnosti vzorky mezi sebou porovnat.



Obr. 10: Vyhlobené sondy A a B.

Sonda A byla vyhloubena za cestou ve vzdálenosti přibližně dvacet pět metrů od potoka v úpatí svahu do hloubky 120 cm, další sonda B byla vyhloubena ve vzdálenosti deseti metrů od potoka do hloubky 80 cm a dalším odběrovým místem C byl odhalený břeh pod kořeny stromu přímo u potoka. Půdním typem u sondy A je kambizem modální tvořená horizonty nadložního humusu LFH o mocnosti 3 cm, organominerální povrchový horizont Ah tvořil 7 cm, podpovrchový kambický horizont Bv 90 cm a 20 cm tvořil přechodový horizont B/C. U sondy B se jednalo o stejný půdní typ, nadložní horizont O tvořil 3 cm, povrchový Ah 5 cm, podpovrchový kambický Bv 75 cm. Rozdělení půdních profilů u obou sond je znázorněno na Obr. 11. Třetí sondu tvořil aluviální sediment. Určování půdního typu a rozdělení půdních horizontů bylo provedeno dle publikace Taxonomický klasifikační systém půd České republiky (Němeček a kol., 2008).



Obr. 11: Půdní profil sondy A a B.

Vzorky ze sond A a B byly odebrány z horizontu kambického, v případě sondy A se odebralo celkem devět vzorků půdy od shora dolů po deseti centimetrech, ze sondy B se odebraly stejným způsobem tři vzorky a z říčního břehu vzorky dva. Vzorky se odebíraly do plechového kýble v objemu 4,75 l a vážily závěsnou váhou s přesností na 0,01 kg. Celkový přehled odebraných vzorků a jejich hmotnosti jsou uvedeny v Tab. 1. Větší frakce byla oddělena přesetím pod vodou přes 2 mm síto, z prosetého materiálu se šlichováním odstranila lehčí frakce a zůstaly pouze těžší minerály. Z nadsítné frakce se přímo v terénu a následně v laboratoři vybrały a zvažily valounky rutilu či dalších těžkých minerálů. Byly také odebrány tři přímo viditelné zlatinky ze šlichu vzorků Z10, Z11 a Z13. Vzorky z nadsítné frakce a vyrýžovaný materiál byly převedeny kvantitativně odděleně do PE sáčků a byly přepraveny do laboratoře.

Tab. 1: Seznam odebraných vzorků.

sonda	označení vzorku	hloubka odběru (cm)	váha (kg)
A	Z1	10 – 20	4,70
	Z2	20 - 30	5,95
	Z3	30 – 40	5,70
	Z4	40 – 50	5,20
	Z5	50 – 60	5,95
	Z6	60 – 70	6,45
	Z7	70 – 80	5,45
	Z8	80 – 90	6,45
	Z9	90 - 100	7,45
B	Z10	50 – 60	5,70
	Z11	60 – 70	6,95
	Z12	70 - 80	5,95
C	Z13	sediment	8,20
	Z14	sediment	7,45

4.3 Analýza vzorků v terénu přenosným XRF spektrometrem

Vzorky půdy byly ještě před šlichovou prospekci analyzovány pomocí přenosného energiově disperzního XRF spektrometru (ED - XRF) Olympus DELTA Professional s rentgenkou o výkonu 4 W a anodou využívající maximálního proud až 200 μA . Měření proběhlo celkem pro 37 přednastavených prvků Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th a U. Přesnost měření byla v řádech od jednotek $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro prvky s nízkým atomovým číslem, jako jsou Mg, Al a Si, až po prvky s vysokým atomovým číslem, kde byla přesnost měření až v řádech jednotek $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Detekční limity pro vybrané prvky jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2: Detekční limity měření vybraných prvků pro přenosný XRF spektrometr Olympus DELTA PROFESSIONAL (Limits of detection, Olympus NDT).

Prvek	Přesnost měření	Prvek	Přesnost měření
Mg	< g.kg ⁻¹ %	Sr	< 5 mg.kg ⁻¹
Al	< g.kg ⁻¹ %	Y	< 5 mg.kg ⁻¹
Si	< g.kg ⁻¹ %	Zr	< 5 mg.kg ⁻¹
P	< 0,5 g.kg ⁻¹ %	Mo	< 5 mg.kg ⁻¹
S	< 200 mg.kg ⁻¹	Ag	< 10 mg.kg ⁻¹
Cl	< 200 mg.kg ⁻¹	Cd	< 10 mg.kg ⁻¹
K	< 50 mg.kg ⁻¹	In	< 10 mg.kg ⁻¹
Ca	< 50 mg.kg ⁻¹	Sn	< 20 mg.kg ⁻¹
Ti	< 10 mg.kg ⁻¹	Sb	< 20 mg.kg ⁻¹
Cr	< 10 mg.kg ⁻¹	Ba	< 20 mg.kg ⁻¹
Mn	< 10 mg.kg ⁻¹	W	< 10 mg.kg ⁻¹
Fe	< 10 mg.kg ⁻¹	Au	< 10 mg.kg ⁻¹
Co	< 10 mg.kg ⁻¹	Hg	< 5 mg.kg ⁻¹
Ni	< 10 mg.kg ⁻¹	Tl	< 5 mg.kg ⁻¹
Cu	< 10 mg.kg ⁻¹	Pb	< 5 mg.kg ⁻¹
Zn	< 5 mg.kg ⁻¹	Bi	< 5 mg.kg ⁻¹
As	< 5 mg.kg ⁻¹	Th	< 5 mg.kg ⁻¹
Se	< 5 mg.kg ⁻¹	U	< 5 mg.kg ⁻¹
Rb	< 5 mg.kg ⁻¹		

Z dobře homogenizovaných vzorků se odebrala část do kyvety na Obr. 12 a byla provedena spektrální analýza vzorku třikrát za sebou. Po provedení šlichové prospekce se zbylá část vzorku převedla do malé válcovité kyvety (Obr. 13) a znova se provedla XRF analýza.



Obr. 12: Spektrální analýza vzorku půdy či sedimentu v terénu.



Obr. 13: Spektrální analýza vzorku těžké frakce.

4.4 Úprava vzorků a laboratorní analýza

Vzorky byly vysoušeny v sušárně při maximální teplotě 60°C, z nadsítné frakce byly odděleny valounky rutilu a zváženy. Vzorky získané šlichovou prospekci byly prohlédnuty trinokulární stereo lupou (ADVANCED ICD, Bresser Optik) se dvacetinásobným zvětšením a nafoceny elektronickým okulárem (MIKROCAM 5M) zlatinky a další zájmové minerály.

Pro další rozdělení šlichu na lehčí a těžší minerály byla použita metoda hustotní separace v těžké kapalině. K tomu byl použit wolframan $\text{H}_2\text{Na}_6\text{O}_{40}\text{W}_{14}$ (Acros Organics) o hustotě 2,82 g.cm⁻³. Separace probíhala v tulipánové nálevce s prodlouženou stopkou pomocí PE hadičky. Tato hadička byla na dolním konci zaškrcena svorkou, po nalití těžké kapaliny do nálevky byl vsypán vzorek a vyčkalo se, dokud se neustálil pohyb částic v kapalině. Poté byla hadice zaškrcena nad usazenými minerály, povolena dolní svorka a oddělená část vytekla do kádinky. V kádince byl vzorek smíchán s destilovanou vodou pro snadnější převedení na filtrační papír a přefiltrován. Spolu s filtračním papírem byl vzorek vysušen v sušárně při teplotě 60°C. Stejně se postupovalo i u ostatních vzorků. Po hustotní separaci byly vzorky opět prohlédnuty trinokulární stereo lupou se dvacetinásobným zvětšením na přítomnost zlatinek a dalších minerálů.

Pro podrobnější analýzu byly vybrané vzorky zlata a rutilu zkoumány pod skenovacím elektronovým mikroskopem (JSM-6510LV, Jeol, USA) s EDX detektorem (INCA x-act X-ray Detector, Oxford Instruments). Nejprve byly nafoceny při 300 – 2000x zvětšení a poté analyzovány plošně či pro určitá místa bodovou rXRD mikroanalýzou.

Pro srovnávací zjištění obsahu zlata ve zkoumaných vzorcích byl použit rozklad lučavkou královskou podle Unece (2006) a následně metoda ICP-OES (An iCAP 7000 ICP Duo, Thermo Scientific). V obyčejných kyselinách je zlato nerozpustné, v lučavce královské se rozpouští na chlorid zlatitý AuCl_3 (Slavík a kol., 1972). Před rozkladem lučavkou královskou byla potřebná následná úprava vzorků.

Vzorky byly rozemlety na jemný prach ve vibračním achátovém mlýnu (Pulverisette 0 Vibratory, FRITSCH) a převedeny do uzavíratelných teflonových misek (Savillex, USA). Pokud byl dostatek vzorku, navážka do teflonových misek činila 0,5 g a to u vzorků Z8 až Z14, pro vzorky Z13 a Z14 byly provedeny dvě opakování. U vzorků Z1 až Z7 nebyl dostatek materiálu, byly tedy převedeny do misek celé.

Ke vzorkům v teflonových miskách byla přidána lučavka královská, směs 3,5 ml 35 % kyseliny chlorovodíkové HCl (12 mol.l⁻¹, Lach-ner) a 1,5 ml 65 % kyseliny dusičné HNO_3 (41 mol.l⁻¹, Lach-ner). Po deseti hodinách při laboratorní teplotě byly odkryté misky zavíčkovány

a obsah uveden do varu, po vychladnutí byly vzorky kvantitativně převedeny do skleněných odměrných baněk, naředěny destilovanou vodou na 50 ml, promíchány a přefiltrovány do 50 ml PE lahviček. Před analýzou pomocí ICP-OES byly vzorky 10x ředěny a filtrovány přes nylonový stříkačkový filtr o velikosti pórů 0,45 μm.

Dále byla provedena mineralogická analýza vzorků Z10K, Z12K a Z14K ze šlichu po předchozí separaci těžkou kapalinou a rozemletí ve vibračním achátovém mlýnu pomocí práškové rentgenové difrakce (XRD) v difraktometru X`Pert PRO (PW3040/60, PANalytical). Výsledky byly hodnoceny semikvantitativně.

4.5 Výpočty

Z měření půdy a sedimentu jednoho vzorku před šlichovou prospekci přenosným XRF spektrometrem byl vypočítán obsah prvků aritmetickým průměrem. Pokud byly hodnoty pro prvek změřeny pouze jednou ze tří měření, byl tento prvek označen pod mezí detekce.

Při počítání průměru zatížených chybou byla vypočtena kombinovaná standardní nejistota u_c (Meloun a Militký, 2002) podle vztahu.

$$u_c = \sqrt{(u_A^2 + u_B^2)}.$$

Veškeré výpočty aritmetických průměrů a intervalů spolehlivosti byly prováděny v programu Microsoft Office Excel 2007.

5. Výsledky

5.1 Hmotnost rutilu v nadsítné frakci

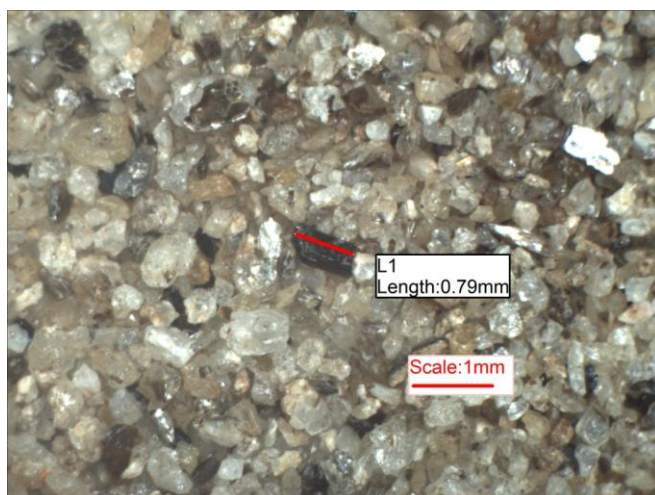
Z nadsítné frakce byly přímo v terénu a po vysušení v laboratoři vybrány valounky rutilu a zváženy (Tab. 3). V nadsítné frakci vzorků Z1 až Z7 nebyl rutil nalezen.

Tab. 3: Hmotnost rutilu v nadsítné frakci.

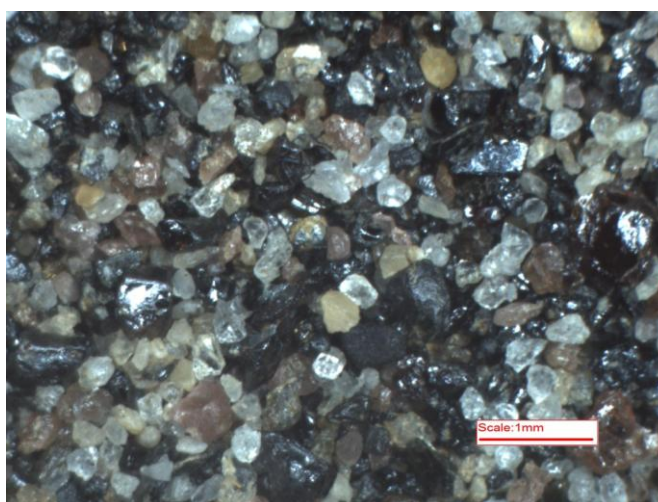
Vzorek	Hmotnost
Z8	1,25 g
Z9	2,13 g
Z10	0,08 g
Z11	0,03 g
Z12	1,02 g
Z13	15,87 g
Z14	22,31 g

5.2 Pozorování pod trinokulární stereo lupou

Podsítné vzorky získané šlichovu prospekci byly po vysušení pečlivě prohlédnuty na přítomnost zlatinek a dalších minerálů před a po separaci těžkou kapalinou. Před separací těžkou kapalinou byly vzorky ze sond A a B z menších hloubek tvořeny z velké části křemenným pískem se zrnky o velikosti desetin milimetru, rutil tvořil pouze malou část. Ve vzorcích ze sond A a B z větší hloubky byl rutil zastoupen větší měrou, stejně jako u vzorků ze sondy C v aluviálním sedimentu. Na Obr. 14 a Obr. 15 je srovnání šlichu vzorku Z1 a Z12 před separací těžkou kapalinou. Patrný je značný barevný rozdíl, který je dán množstvím zastoupení jednotlivých minerálů. Po separaci těžkou kapalinou byly odděleny a odstraněny minerály s hmotností menší než $2,82 \text{ g.cm}^{-3}$, to usnadnilo další hledání zlatinek.

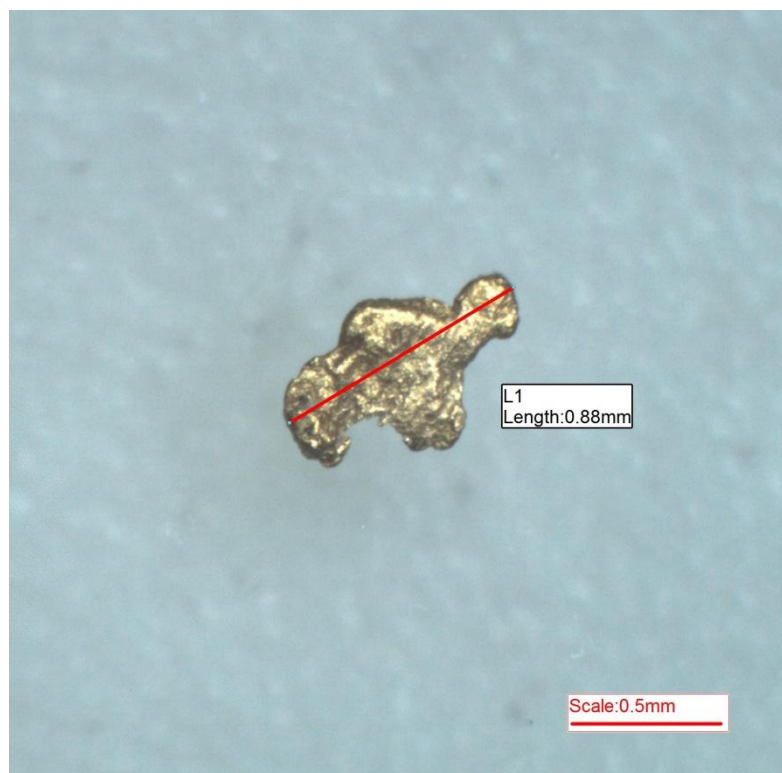


Obr. 14: Vzorek Z1 s oblázkem rutilu.



Obr. 15: Vzorek Z12.

Ve zkoumaných vzorcích bylo nalezeno množství zlatých plíšků, ty dosahovaly velikosti od 0,08 mm do 0,88 mm. Celkem bylo nalezeno 29 zlatinek, z toho bylo 28 plíšků a pouze jeden drátek. Celkem 13 zlatinek bylo o velikosti menší než 0,2 mm a tvořily téměř polovinu všech nalezených. Větší než 0,8 mm byly pouze dva plíšky a to ze vzorku Z4, který měřil 0,82 mm a plíšek na Obr. 16 ze vzorku Z13, který byl největší nalezený a měřil 0,88 mm. Seznam zlatinek a jejich velikostí je uveden v Tab. 4. Mezi další méně časté minerály, které byly ve vzorcích pozorovány, patří tmavě hnědé granáty či turmalíny (pravděpodobně skoryl).



Obr. 16: Plíšek velikosti 0,88 mm ze vzorku Z13.

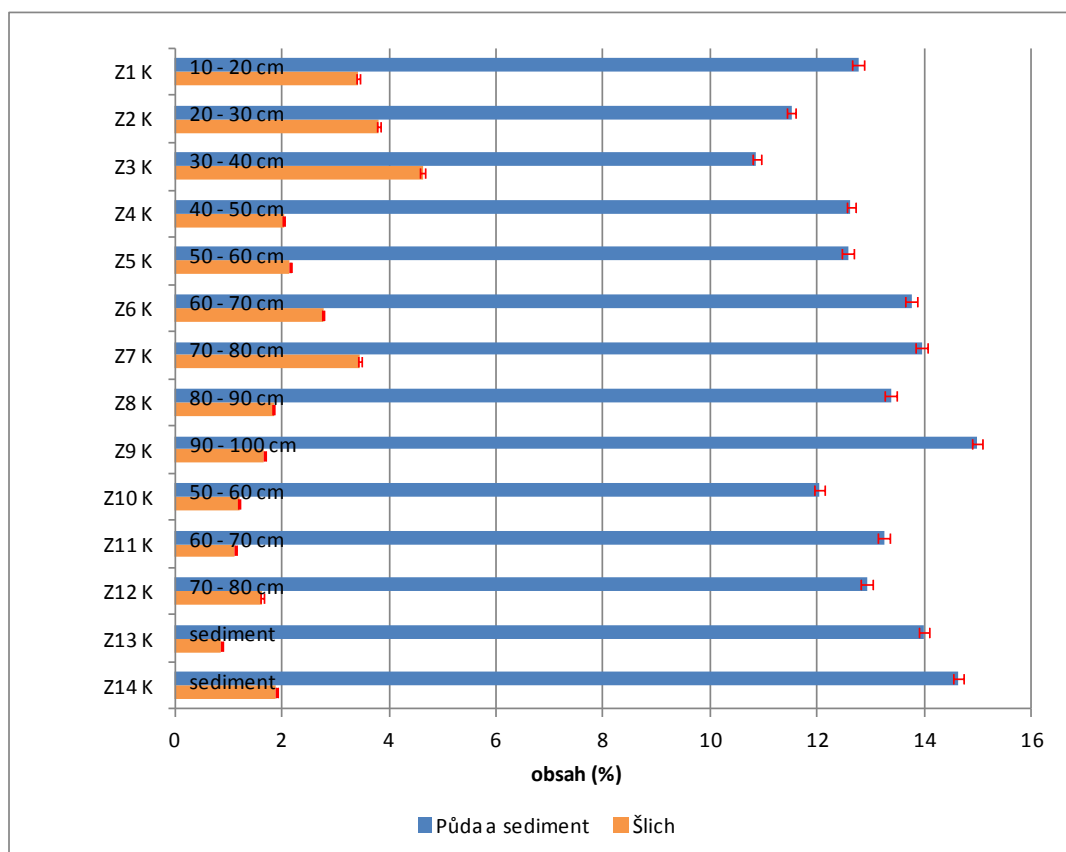
Tab. 4: Velikost a počet zlatinek nalezených ve vzorcích.

Vzorek	≤ 0,2 mm	0,2 - 0,3 mm	0,3 - 0,4 mm	0,4 - 0,5 mm	0,6 - 0,7 mm	≥ 0,8 mm
Z1	5	2	1			
Z2	1					
Z3		1		1	1	
Z4						1
Z9	1					
Z10				3		
Z11	1	1				
Z12	4		1			
Z13	1				1	1
Z14			1	1		

5.3 Výsledky měření přenosným XRF spektrometrem

Lehké prvky

Obsah lehkých prvků, jako jsou například Si, Al a K vyskytující se v lehkých minerálech s hustotou menší než $\approx 2,9 \text{ g.cm}^{-3}$ (Maňour, 1987), je ve vzorcích před šlichovou prospekci mnohem vyšší procentuální zastoupení než ve vzorcích po provedení šlichové prospekce. Výsledky měření před provedením a po provedení šlichové prospekce pro Si jsou uvedeny a srovnány dle hloubky odběru v jednotlivých sondách na Obr. 17. Po provedení šlichové prospekce se snížilo množství Si ve vzorcích nejméně o 57 % pro vzorek Z3 a nejvíce o 94 % pro Z13. Obsah Al ve vzorcích před šlichovou prospekci byl v rozmezí 39 – 48 g.kg^{-1} , ve šlichu 3 – 13 g.kg^{-1} .

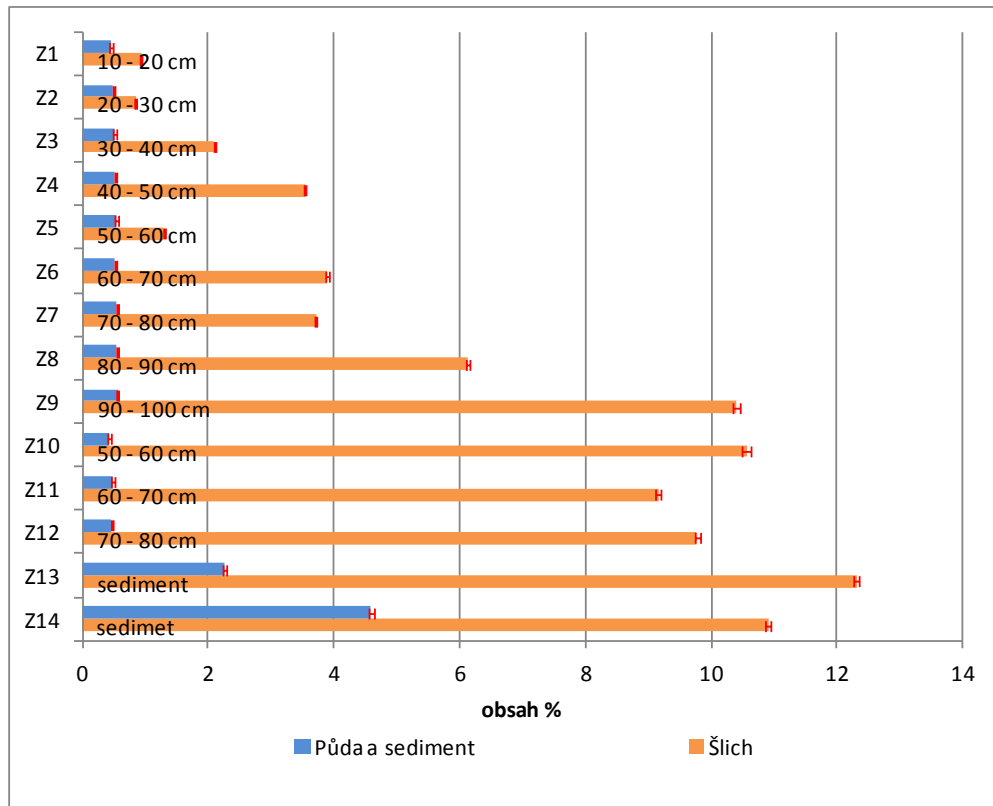


Obr. 17: Obsah Si ve vzorcích před a po šlichové prospekci s chybovými úsečkami.

Titan

Titan patřil k nejvíce zastoupeným prvkům ve vzorcích, před provedením šlichové prospekce byla jeho procentuální koncentrace 2 – 25x menší, než jeho zastoupení ve šlichu (Obr. 18). Nejvyšší naměřené hodnoty Ti pro půdu a sediment byly ve vzorcích Z13 a Z14,

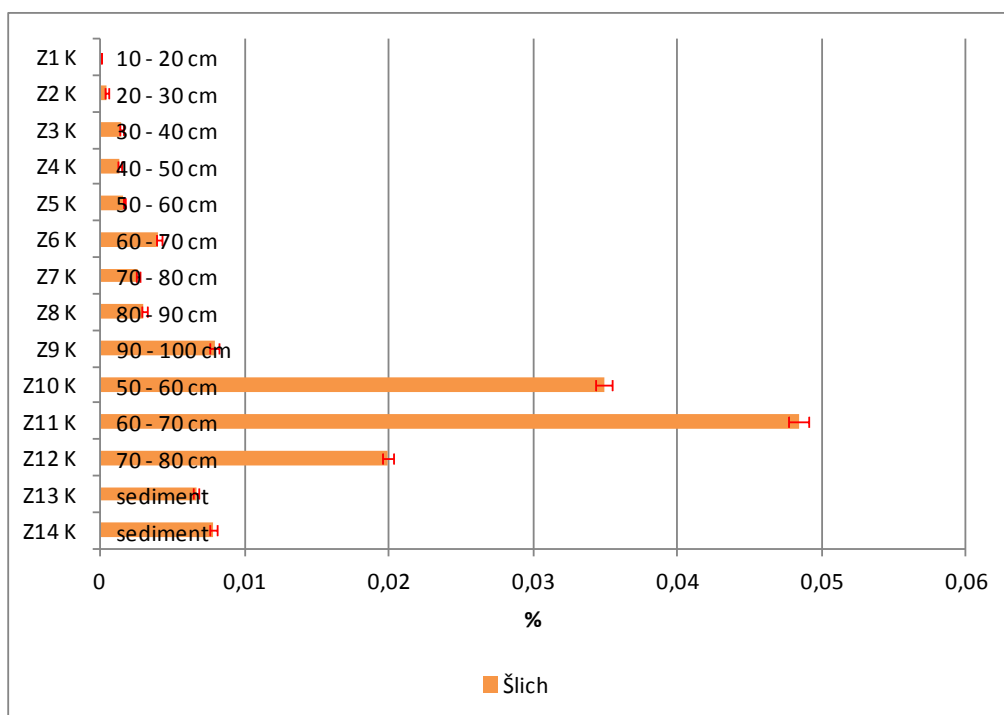
kteře dosahovaly jednotek procent. V pŕípadě vzorku Z14 tvořil Ti 4,6 %, tomu odpovídá 46 kg.t⁻¹. Ve vzorcích půdy byla koncentrace Ti pouze v řádu desetín procent (0,43 – 0,56 %).



Obr. 18: Obsah Ti ve vzorcích pŕed a po šlichové prospekci s chybovými úsečkami.

Uran

Ve vzorcích půdy a sedimentu nebyl uran stanoven. Ve šlichu byla zjištěna jeho pŕítomnost pro všechny vzorky kromě Z1K (Obr. 19). Vzorky odebrané z větší hloubky vykazovaly větší obsah U než ty bliže k povrchu.

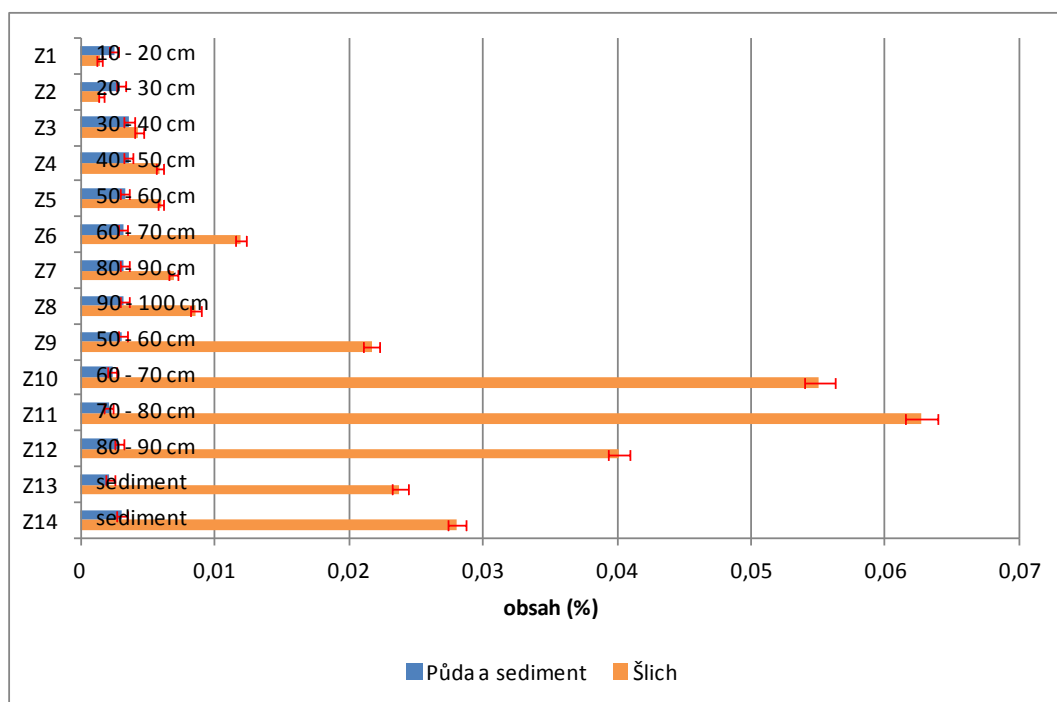


Obr. 19: Obsah U ve šlichu s chybovými úsečkami.

Ušlechtilé kovy

Z ušlechtilých kovů proběhlo měření pro Cu, Bi, Ag, Hg a Au. Obsah Cu byl zjištěn ve všech vzorcích, v případě vzorků Z1 a Z2 byla koncentrace větší před šlichovou prospekci (Obr. 20) a s větším obsahem Cu před šlichovou prospekci se snižoval obsah Cu ve šlichu.

Obsah Bi byl u všech vzorků pod mezí detekce XRF ($< 5 \text{ mg.kg}^{-1}$). Stříbro nebylo změřeno u vzorků před provedením šlichové prospekce, ve šlichu byla jeho koncentrace stanovena pro vzorky Z1K, Z2K, Z3K, Z4K, Z5K, Z10K a Z11K v rozsahu $12 - 42 \text{ mg.kg}^{-1}$ šlichu. Nejvyšší koncentrace byla naměřena pro vzorek Z11K, toto procentuální zastoupení prvku odpovídá 42 mg.kg^{-1} šlichu. Rtuť byla obsažena pouze ve šlichu u vzorků Z6K, Z9K, Z10K, Z11K, Z12K, Z13K a Z14K. Naměřené koncentrace jsou v rozsahu od 7 mg.kg^{-1} do 146 mg.kg^{-1} ve šlichu, nejvyšší koncentrace byla naměřena u vzorku Z11K. Zlato nebylo změřeno v žádném vzorku půdy a sedimentu či šlichu. Stanovené koncentrace pro prvky Cu, Ag a Hg jsou uvedeny v Tab. 5.



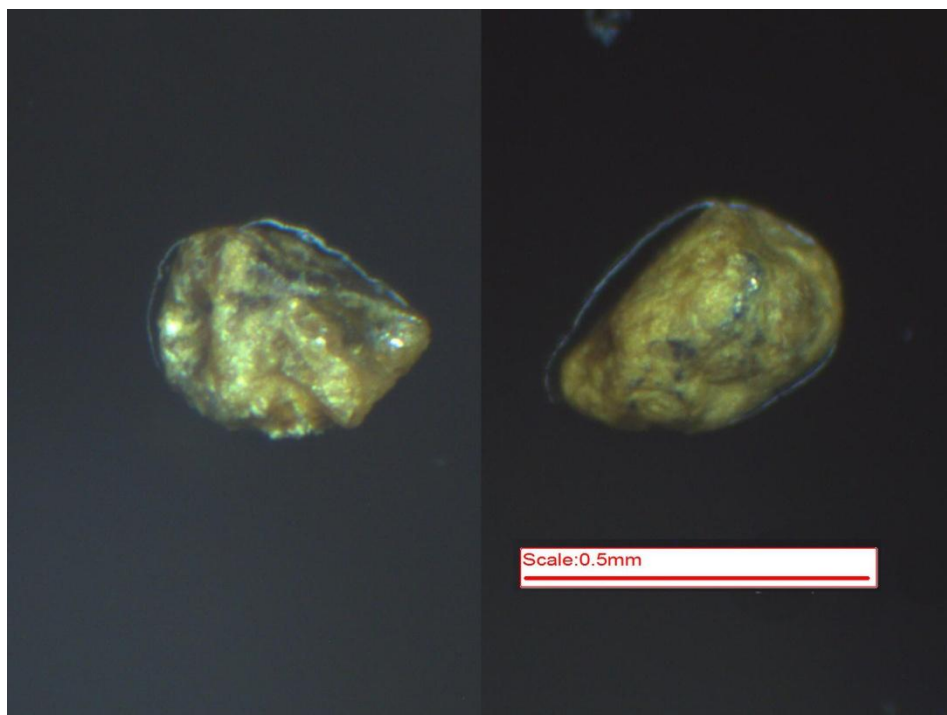
Obr. 20: Obsah Cu ve vzorcích před a po šlichové prospekci s chybovými úsečkami.

Tab. 5: Obsah vybraných prvků ve vzorcích a jejich odchylky v mg.kg^{-1} , zaokrouhлено na celá čísla. b.d. = pod mezí detekce

Vzorek	Hloubka odběru	Cu půda (mg.kg^{-1})	Cu +/- (mg.kg^{-1})	Cu šlich (mg.kg^{-1})	Cu šlich (mg.kg^{-1})	Hg šlich (mg.kg^{-1})	Hg +/- (mg.kg^{-1})	Ag šlich (mg.kg^{-1})	Ag +/- (mg.kg^{-1})
Z1	10 - 20 cm	25	3	14	2	b.d.	b.d.	14	3
Z2	20 - 30 cm	30	3	15	2	b.d.	b.d.	15	3
Z3	30 - 40 cm	36	1	43	3	b.d.	b.d.	20	4
Z4	40 - 50 cm	36	3	59	3	b.d.	b.d.	12	4
Z5	50 - 60 cm	33	3	60	2	b.d.	b.d.	13	3
Z6	60 - 70 cm	31	3	119	4	7	2	b.d.	b.d.
Z7	70 - 80 cm	32	3	69	3	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Z8	80 - 90 cm	32	3	86	4	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Z9	90 - 100 cm	31	3	217	6	39	3	b.d.	b.d.
Z10	50 - 60 cm	24	3	551	11	109	5	32	7
Z11	60 - 70 cm	21	3	627	12	146	4	42	7
Z12	80 - 90 cm	28	3	401	8	60	3	b.d.	b.d.
Z13	sediment	21	3	238	6	33	3	b.d.	b.d.
Z14	sediment	30	4	280	7	33	4	b.d.	b.d.

5.4 Skenovací elektronová mikroskopie

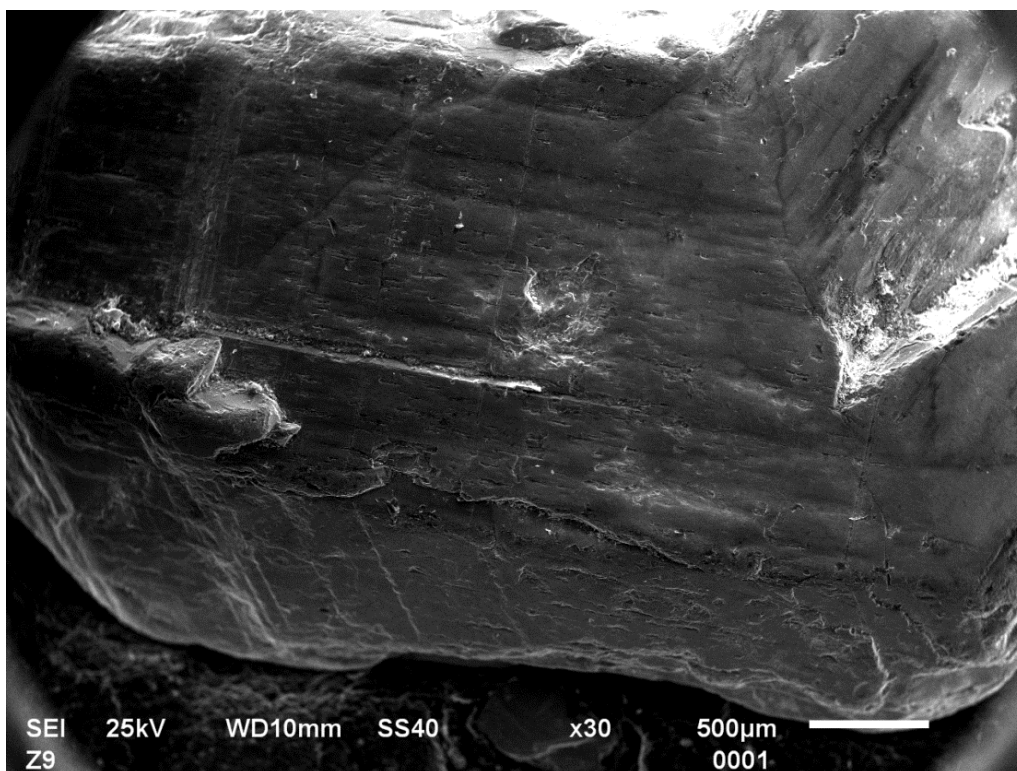
Pro analýzu skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) bylo vybráno zrno rutilu z nadsítné frakce vzorku Z9, zlatý plíšek ze vzorku Z10 a ze vzorku Z12 zlatý plíšek společně se dvěma zrny rutilu se zlatou barvou (Obr. 21).



Obr. 21: Zrna rutilu ze vzorku Z12.

Z9 – nadsítná frakce

Vzorek rutilu z nadsítné frakce byl nejprve vyfocen (Obr. 22) a poté byla dvakrát provedena plošná EDX analýza pro různá místa. Při prvním měření převládá obsah Ti nad O, kdy Ti tvořil 52 % hmotnosti vzorku a O 47 %, dalšími detekovanými prvky byly Na, Si a Fe. Při druhém měření tvořil Ti 49 % a O 47 %, dále byly detekovány Na, Al, Si, K a Fe v řádech desetin procenta.



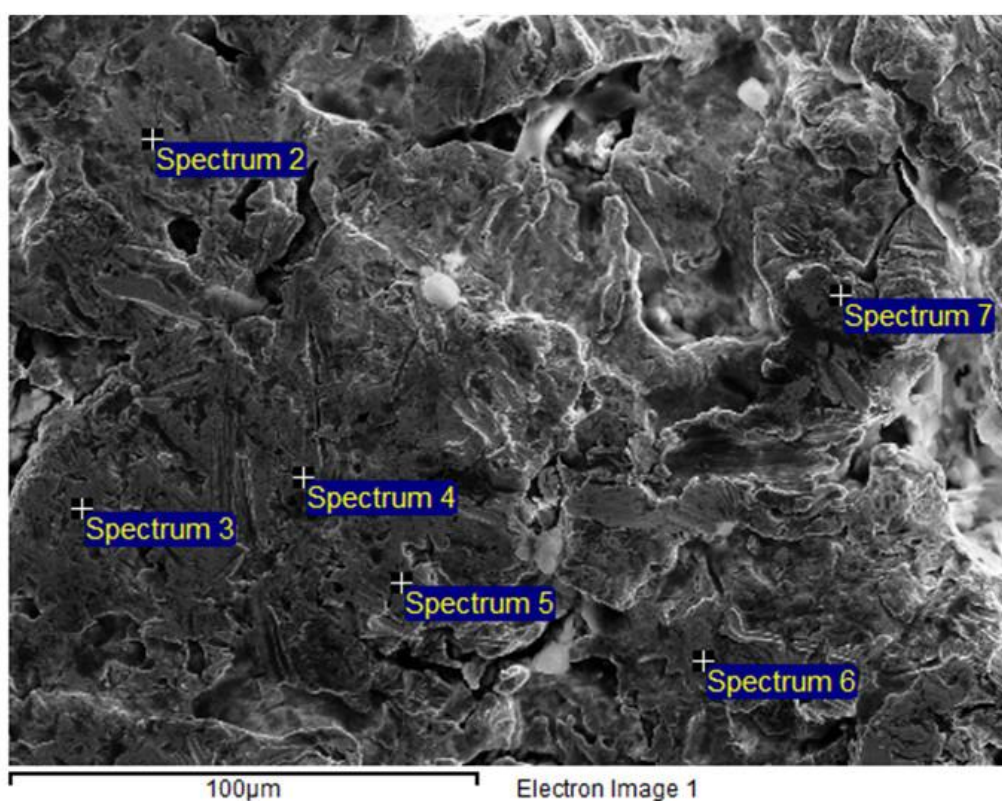
Obr. 22: Vzorek rutilu z nadsítné frakce vzorku Z9 při 30x zvětšení.

Z10

Pro zlatý plíšek byla provedena jedna plošná a šest bodových analýz (Obr. 23). Hmotnostní koncentrace zlata byla v rozmezí 52,47 – 100 %. Při měřeních byly zjištěny další prvky O, Si, C, Mg, Al a N, výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 6. V případě měření S1 až S6 byla zjištěna vysoká ryzost zlata, u měření S5 byl obsah Au až 100 %. Při měření S1 a S7 byla zjištěna přítomnost silikátů, obsah Au zjištěný měřením S7 byl ze všech měření nejnižší a to 52,47 %.

Tab. 6: Výsledky EDX analýz zlatého plíšku ze vzorku Z10. b.d. = pod mezí detekce

Měření	Au (%)	O (%)	Si (%)	C (%)	Mg (%)	Al (%)	N (%)
S1 - plošné	83,43	14,53	1,16	b.d.	b.d.	0,86	b.d.
S2 - bodové	92,42	b.d.	b.d.	7,58	b.d.	b.d.	b.d.
S3- bodové	91,15	b.d.	b.d.	8,85	b.d.	b.d.	b.d.
S4- bodové	91,60	b.d.	b.d.	8,40	b.d.	b.d.	b.d.
S5- bodové	100	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
S6- bodové	83,14	b.d.	b.d.	8,96	b.d.	b.d.	7,91
S7- bodové	52,47	32,78	3,65	7,33	0,47	3,30	b.d.



Obr. 23: Místa bodových analýz zlatinky ze vzorku Z10.

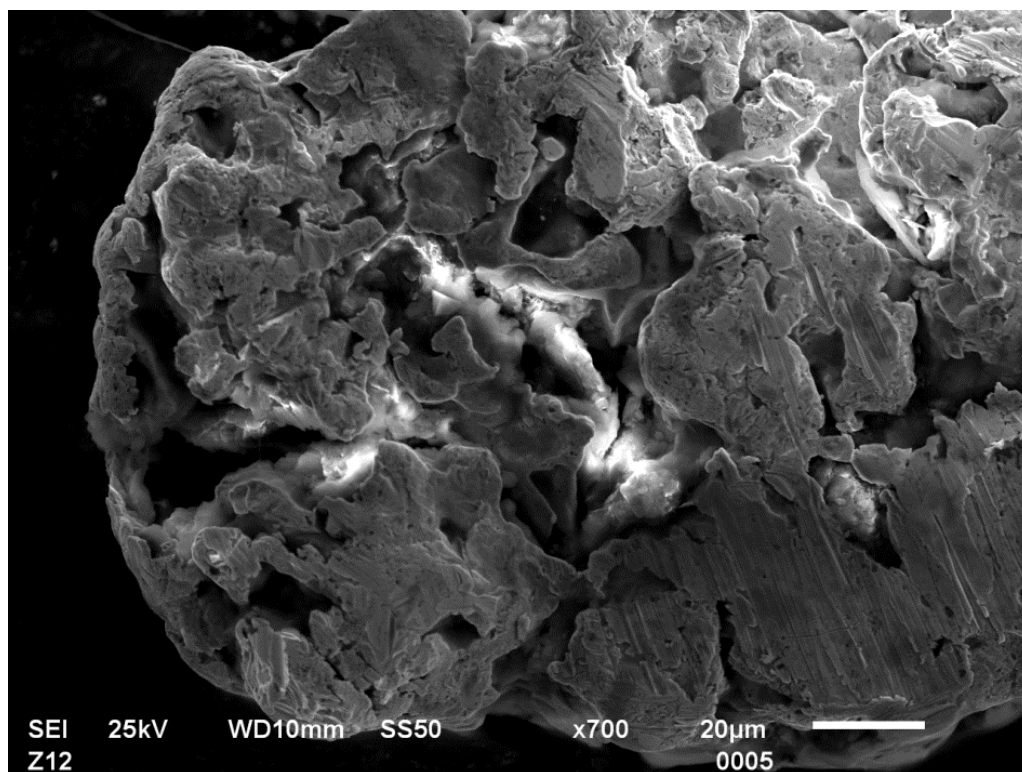
Z12

Analyzovaný zlatý plíšek (Obr. 24) obsahoval 73,95 % Au; 20,62 % O; 3,03 % Si a 2,41 % Al. Ve dvou vzorcích rutilu převažoval obsahu Ti, O a větší koncentrace dosahoval

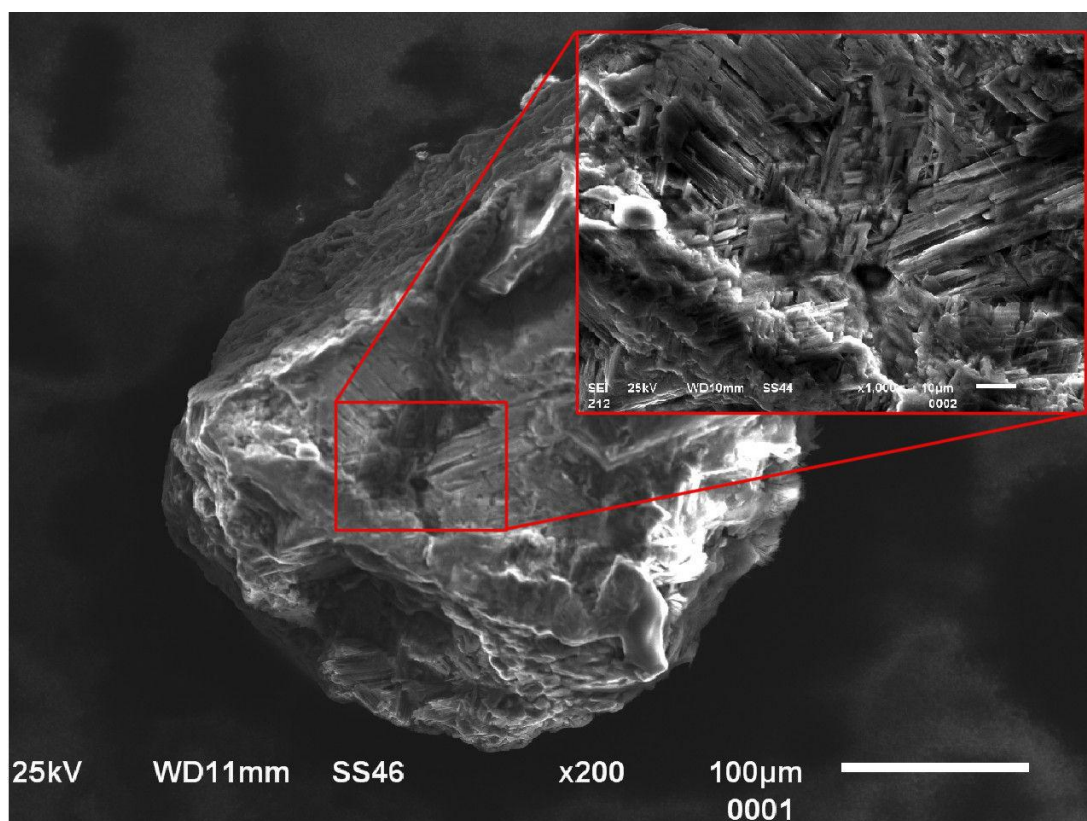
také obsah Si. U prvního analyzovaného vzorku na Obr. 25 byla koncentrace Ti 40,48 % a O 54,47 %. Při druhém měření druhého vzorku byla koncentrace Ti 28,45 % a O 55,86 %. U třetího měření druhého vzorku tvořil Ti 27,55 % a O 56,15 %. V případě měření S2 a S3 byl obsah Si 11,55 % a 10,96 % v tomto pořadí. Výsledky z analýzy rutilu jsou uvedeny v Tab. 7.

Tab. 7: Výsledná hmotnostní koncentrace prvků ve vzorcích rutilu ze tří měření. b.d. = pod mezí detekce

Prvek	Hmotnostní koncentrace (%)		
	měření S1	měření S2	měření S3
O	54,47	55,86	56,15
Na	0,14	b.d.	0,79
Mg	0,13	b.d.	b.d.
Al	1,34	2,66	2,47
Si	1,99	11,55	10,96
K	0,10	0,55	0,49
Ca	0,15	b.d.	b.d.
Ti	40,48	28,45	27,55
Fe	1,19	0,95	1,28



Obr. 24: Plošná analýza vzorku zlata.



Obr. 25: Místo plošné analýzy vzorku rutilu.

5.5 Pseudototální obsahy prvků v lučavce královské

Au bylo změřeno pouze ve vzorcích Z4, Z6, Z11 a Z14b po šlichové prospekci a separaci těžkou kapalinou, v ostatních bylo pod mezí detekce. Opakovaným měřením vzorku Z14 byl změřený obsah Au pouze jednou. Ve vzorku Z11 byla změřená nejvyšší koncentrace Au, která odpovídá obsahu 0,2931 mg Au v tomto vzorku a koncentraci přibližně $42,2 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$ v půdě. Výsledky koncentrací Au přepočtené na původní koncentraci v půdě a sedimentu jsou uvedeny v Tab. 8. Koncentrace Ti byla ve vzorcích obsahujících Au maximálně 4x větší. Pro Si nebyla koncentrace změřena.

Tab. 8: Pseudototální obsahy Au v lučavce královské přepočtené na původní koncentraci v půdě a sedimentu v $\text{mg}\cdot\text{t}^{-1}$. b.d. = pod mezí detekce

Vzorek	Au	Vzorek	Au
Z1	b.d.	Z9	b.d.
Z2	b.d.	Z10	b.d.
Z3	b.d.	Z11	42,2
Z4	22,8	Z12	b.d.
Z5	b.d.	Z13a	b.d.
Z6	17,5	Z13b	b.d.
Z7	b.d.	Z14a	b.d.
Z8	b.d.	Z14b	10,8

5.6 Prášková rentgenová difrakce

Prášková rentgenová difrakce poskytla semikvantitativní výsledky podle korundových čísel. Ve všech třech vzorcích Z10K, Z12K a Z14K byly určeny tyto minerály: almandin, rutil, amfibol, zirkon, ilmenit, křemen, muskovit, anatas, skoryl a kyanit. Ve vzorcích Z12K a Z14K byl změřen obsah xenotimu v obsahu < 5%. Výsledky z analýzy jsou uvedeny

Tab. 9.

Tab. 9: Semikvantitativní zastoupení minerálů podle korundových čísel. XXX > 10 %, XX 5 - 10 %, x < 5 %

	Z10K	Z12K	Z14K
almandin	XXX	XX	XX
rutil	XX	XX	XX
amfibol	XXX	XX	XX
zirkon	x	x	x
ilmenit	XX	XX	XX
křemen	XX	x	XXX
muskovit	XXX	XXX	XXX
anatas	x	x	x
skoryl	XXX	XXX	XX
kyanit		XX	XX
xenotim		x	x

6. Diskuze

Lehké prvky

Lehké prvky vyskytujících se v lehkých minerálech $< 2,9 \text{ g.cm}^{-3}$ (Maňour, 1987) tvořili ve vzorcích půdy a sedimentu před provedením šlichové prospekce značnou část, zvláště pro vzorky blíže povrchu, kde Si tvořil až 15 % ze vzorku. Podloží studované oblasti je tvořeno podle geologické mapy GEOČR50 (<http://mapy.geology.cz>) pararulami a díky zvětrávání matečné horniny jsou říční sedimenty lokality tvořeny převážně alumosilikáty. Tomu také odpovídají zvýšené obsahy Al, které byly pro vzorky před šlichovou prospekci v rozmezí $39 - 48 \text{ g.kg}^{-1}$. Během šlichové prospekce se většina lehčích minerálů odplavila a tím se také snížil obsah lehkých prvků ve šlichu. Obsah Si tak klesl o 57 - 94 %, ale ve šlichu zůstal určitý podíl lehkých minerálů, které není možno odstranit stejným postupem bez současného odstranění těžkých minerálů (Maňour, 1987). Jednalo se především o křemenný písek, který byl až separací v těžké kapalině odstraněn a to napomohlo dalšímu zkoumání vzorků pod trinokulární stereo lupou.

Rutil a Ti

Obsah Ti stanovený XRF spektroskopem ve vzorcích půdy a sedimentu před provedením šlichové prospekce byl 2 - 25x menší než ve šlichu, to je dáno odplavováním lehkých minerálů $< 2,9 \text{ g.cm}^{-3}$ (Maňour, 1987), kdy rutil ($4,3 \text{ g.cm}^{-3}$) zůstává na šlichovací pánvi.

Obsah kovově lesklých krystalů rutilu v nadsítné frakci byl nejvyšší u vzorků sedimentu, v těch se vyskytoval v koncentraci přibližně $2 - 3 \text{ kg.t}^{-1}$. Chemický vzorec rutilu je TiO_2 (oxid titaničitý), kde Ti tvoří z celkové hmotnosti 59,94 %. Pro zjištění obsahu rutilu, kterého se v této lokalitě podle Morávka (1992) vyskytuje až 40 kg.t^{-1} bylo ve vzorcích měřeno zastoupení Ti. Největší koncentrace stanovená XRF spektrometrem byla ve vzorcích sedimentu před šlichovou prospekci a také ve šlichu. Je tedy patrné značné soustředění rutilu do spodních poloh, kde se nachází sediment a štěrk. Vzorek sedimentu Z14 obsahoval dle XRF analýzy nejvíce Ti $\approx 46 \text{ kg.t}^{-1}$, pokud bychom uvažovali z výskytu sloučenin Ti pouze rutil, odpovídalo by to $\approx 77 \text{ kg.t}^{-1}$ v sedimentu. Druhý vzorek sedimentu Z13 obsahoval Ti v koncentraci $\approx 23 \text{ kg.t}^{-1}$, $\approx 38 \text{ kg.t}^{-1}$ rutilu. Uvažované hodnoty obsahu rutilu u vzorku sedimentu Z14 jsou vyšší než uváděné Morávkem (1992).

Z výsledků je patrný také značný rozdíl mezi obsahem krystalů rutilu v nadsítné frakci a uvažovaným obsahem rutilu ve vzorcích sedimentu na základě stanovení Ti XRF spektrometrem. Určitá míra odchylky může být zapříčiněna například výskytem dalších minerálů obsahujících Ti, které v této lokalitě uvádí Novák (1971), jako je ilmenit či vzácně se vyskytující v rutilovém koncentrátu ghanit, monazit a leukoxen.

Dle semikvantitativního zastoupení jde zvláště o výskyt ilmenitu, železno-titaničitého oxidu (FeTiO_3), který byl ve vybraných vzorcích šlichu po separaci těžkou kapalinou Z10K, Z12K a Z14K zastoupen 5 - 10 %. Anatas, který má stejně složení a krystalizuje ve čtverečné soustavě jako rutil, ale liší se uspořádáním krystalové struktury (Slavík a kol., 1972) se vyskytoval v těchto vzorcích v množství $< 5 \%$. Obsah rutilu byl dle stejné analýzy zastoupen ve vzorcích v rozmezí 5 – 10 %.

Pseudototální obsahy Ti v lučavce královské ze vzorků šlichu po separaci těžkou kapalinou byly velmi nízké. Ve vzorcích se změřeným obsah Au bylo Ti v koncentraci maximálně 4x větší, přestože se jednalo na základě pozorování pod trinokulární lupou o frakci, kde byl rutil zastoupen velkou měrou. Tato nízká koncentrace Ti oproti výsledkům z XRF spektrometru je způsobena nerozložením veškerého obsahu rutilu díky složení lučavky královské, která se skládá z kyseliny dusičné a kyseliny chlorovodíkové (Korn a kol., 2002). Rozklad veškerého obsahu TiO_2 je problematický, Kudrnát (2003) uvádí, že ke stanovení veškerého TiO_2 v ilmenitu (FeTiO_3) se používá při výrobě titanové běloby rozklad pomocí H_2SO_4 , kdy nejlepších výsledků bylo dosaženo při její koncentraci 91 %.

Vzorky také nebyly před XRF spektroskopií in situ rozemlety, čímž by se dosáhlo větší míry homogenizace. Celé vzorky byly řádně promíchány, sjednoceny a poté bylo v kyvetě provedeno třikrát opakované měření. Přenosný XRF spektrometr je schopen analyzovat pouze tenkou vrstvu na malé ploše, jejíž tloušťka závisí na vlastnostech vzorku, v případě vzorků půd maximálně v řádech jednotek milimetrů (Potts a kol., 2008; Kalnický a kol., 2001). Tato vlastnost XRF spektroskopie je obecně známá a mohla způsobit zvláště při analýze hrubozrnnějších vzorků sedimentu, že naměřená data pro Ti nejsou pro tyto vzorky odpovídající, protože se v analyzovaném vzorku mohla vyskytovat i větší zrna rutilu.

Z těchto důvodů se vzorky před XRF analýzou ex situ vysoušejí, drtí a přesévají přes 0,25 mm síto (method 6200; Sitko a kol., 2004) a v některých případech se ještě před samotnou analýzou lisují, aby bylo dosaženo co největší homogenity při povrchu vzorku (Sitko a kol., 2004). V případě přenosné XRF analýzy in situ se vzorky také upravují dle různých metod, které ale přesto díky heterogenitě analyzovaných vzorků označují výsledky z přenosné XRF spektroskopie in situ pouze za orientační (method 6200).

Složení vzorku rutilu z nadsítné frakce bylo určeno z EDX analýzy a ve srovnání s ideálním zastoupením prvků Ti a O v poměru přibližně 3 : 2 bylo vyšší zastoupení O, které dosahovalo téměř stejného zastoupení jako Ti a dále byly přítomny další prvky Na, Al, Si, K a Fe. To může být způsobeno například nehomogenitou ve složení či přítomností dalších minerálů v zrnech rutilu, například ilmenitu, kaolinitu, limonitu a křemene, které jsou patrné na výbrusech vzorků rutilu z této lokality provedených Jeřelou (2013).

Ve dvou vzorcích rutilu se zlatou barvou převažovalo zastoupení O nad Ti, v některých případech až dvojnásobně a s tím i přesahovalo zastoupení Si 10 %. V těchto případech tvořil Ti pouze 27 – 29 % a můžeme se domnívat, že se jednalo o rutil zarostlý do jiného minerálu, pravděpodobně křemene. Také tyto vzorky rutilu mohou být svojí zlatavou barvou zaměněny při pozorování v mokřém stavu ve šlichu bez potřebného zvětšení za zlatinky.

Zlato

Pomocí XRF spektroskopie nebyl stanoven obsah Au ve vzorcích půdy a sedimentu před šlichovou prospekci, detekční limity přenosného spektrometru Olympus Delta Professional byly pro Au $< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Limits of detection. Olympus NDT) to odpovídá $< 10 \text{ g.t}^{-1}$. Zlato se vyskytuje v půdách ve velmi malé koncentraci, přibližně 1 mg.t^{-1} (Pyrzyńska, 2005), v této lokalitě dosahuje dle Morávka (1992) v sedimentech až 2 g.t^{-1} , přesto je to koncentrace, kterou není možné XRF spektrometrem změřit. Šlichovou prospekci mělo dojít ke zvýšení koncentrace Au ve formě zlatých plíšků a drátků ze vzorků půdy a sedimentu a tím i ke zvýšení pravděpodobnosti detekování obsahu Au, přesto nebyly ve vzorcích šlichu naměřeny žádné hodnoty Au. Přítomnost zlata byla pouze pozorována v konečné fázi rýžování ve šlichu. Ostatně většina analytických metod vyžaduje předchozí nabohacení, které se provádí například žárovým rozkladem či kapalinovou extrakcí (Morávek, 1992).

Pozorováním pod trinokulární stereo lupou bylo nalezeno celkem 28 zlatých plíšků a jeden drátek. Hledání velice usnadnila separace v těžké kapalině, která vyseparovala značnou část lehčích minerálů. Vyskytující se zlato je velmi drobné o velikosti cca 0,08 – 0,50 mm a tvoří převážnou část ($\approx 86 \%$) zlatinek. Prachovité zlato nebylo pozorováno, protože většinou uniká s jemnou frakcí při šlichování (Houzar a kol., 2007). Jak je patrné ze skenovací elektronové mikroskopie dvou zlatinek, zlato z této lokality je poměrně čisté s obsahem Au

přibližně 70 – 80 %, příměs Ag byla pro tyto zlatinky pod mezí detekce. To je ve shodě s Paulišem (1999) který uvádí, že Au je v této lokalitě poměrně čisté s příměsí Ag do 10 %.

Pseudototální obsahy Au ve vzorcích ze šlichové prospekce po separaci těžkou kapalinou byly změřeny pouze u vzorků Z4, Z6, Z11 a u Z14 jednou ze dvou opakovaných měření. V ostatních vzorcích byl obsah Au pod mezí detekce, která byla 0,1563 mg.l⁻¹. Nejvyšší obsah Au byl ve vzorku Z11, který obsahoval 0,2931 mg v tomto vzorku, což odpovídá koncentraci v půdě či sedimentu přibližně 42,2 mg.t⁻¹, u vzorku Z4 koncentraci 22,8 mg.t⁻¹ a v případě Z6 17,5 mg.t⁻¹. Ve vzorku Z4 byl pod trinokulární stereo lupou pozorován zlatý plíšek o délce 0,82 mm, jehož hmotnost by při uvažovaných rozměrech 0,82 mm x 0,4 mm x 0,02 mm a teoretické 100 % ryzosti přibližně odpovídala výsledku z pseudototálního rozkladu.

7. Závěr

V rešerši bylo popsáno rentgenové záření společně s rentgenovou fluorescenční spektroskopií využívající jeho vlastností a využitím v praxi. Další část rešerše se věnuje geochemické prospekci se zaměřením na metodu šlichové prospekce, kdy vysvětluje její principy a popisuje odběr a zpracování vzorků.

Z vybrané lokality na potoce Brslenka mezi obcemi Kozohlody a Podmoky u Golčova Jeníkova bylo odebráno celkem 14 vzorků ze dvou půdních sond a aluviálního sedimentu, které byly analyzovány pomocí přenosného XRF spektrometru společně s metodou šlichové prospekce.

XRF analýzou nebyl změřen obsah Au v žádném ze vzorků, přestože pod trinokulární stereo lupou bylo nalezeno celkem 29 zlatinek v deseti vzorcích. Převážná část ($\approx 86\%$) zlatinek byla drobných o velikosti 0,08 – 0,50 mm, největší zlatý plíšek měřil 0,88 mm. Pseudototální obsahy z rozkladu lučavkou královskou změřily obsah Au pouze u vzorků Z4, Z6 a Z11, kdy nejvyšší koncentrace v půdě a sedimentu činila přibližně $42,2 \text{ mg}\cdot\text{t}^{-1}$. Tato koncentrace je pro danou lokalitu velice nízká. Nejúčinnější se jevila metoda šlichové prospekce společně se separací v těžké kapalině a následná selekce pomocí trinokulární stereo lupy.

Dalším sledovaným prvkem byl Ti, který v této lokalitě obsahuje hojně se vyskytující rutil. Nejvyšší koncentrace dle XRF spektrometru dosahoval Ti ve vzorku Z14, přibližně $46 \text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$. Kromě rutilu a další polymorfie TiO_2 anatasu byl mineralogickou analýzou zjištěn výskyt dalšího minerálu obsahující Ti – ilmenitu (FeTiO_3).

Z výsledků měření obsahu Au a Ti jsou patrné nevýhody přenosného XRF spektrometru. Ten analyzuje pouze tenkou vrstvu při povrchu vzorku a z toho důvodu jsou kladeny značné nároky na co největší homogenitu, kterých je těžké při měření ex situ bez nadrcení dosáhnout. U prvků s velmi nízkou koncentrací ve vzorku potom nemusí vůbec dojít k jeho detekování.

V případě této lokality a v metodice uvedených úprav vzorků nebylo shledáno vhodným využití přenosného XRF spektrometru při šlichové prospekci pro hledání zlata v půdách a sedimentech. Mezi koncentracemi Ti změřenými pomocí XRF spektrometru ve vzorcích před a po šlichové prospekci byla patrná přímá úměra, pro Cu byla mezi výsledky úměra nepřímá. Proto by se pro sledování koncentrace Ti a Cu dalo uvažovat o

potencionálním využití rentgenové fluorescenční spektroskopie společně se šlichovou prospekci.

8. Seznam literatury

- Bontempi, E., Bertuzzi, R., Ferreti, E., Zucca, M., Apostoli, P., Tenini, S., Depero, L. 2008. Micro X-ray fluorescence as a potential technique to monitor in-situ air pollution. *Microchimica Acta*. 161. 301-305.
- Brouwer, P. 2010. Theory of XRF. PANanalytical B.V. Almelo. p. 59. ISBB: 9090167587.
- Demek, J. (ed.). 1987. Zeměpisný lexikon ČSR Hory a nížiny. Academia. Praha. 584 s.
- Fukátko, T. 2007. Detekce a měření různých druhů záření. BEN. Praha. 189 s. ISBN: 9788073001933.
- Gazley, M. F., Vry, J. K., Plessis, E., Handler, M. R. 2011. Application of portable X-ray fluorescence analyses to metabasalt stratigraphy, Plutonic Gold Mine, Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration*. 110. 74 – 80.
- GEOČR50 [online]. Česká geologická služba. [cit. 2015-04-6]. Dostupné z http://mapy.geology.cz/geocr_50/.
- Helán, V. (ed). 1997. Rentgenová spektrometrie Sborník přednášek z kursů 13. – 15. 6. 1994 a 11. – 13. 6. 1997 v Komorní Lhotce (upravené a doplněné vydání). Theta Český Těšín. Český Těšín. 229 s.
- Houzar, S., Škrdla, P., Vokáč, M. 2007. Mineralogie zlata z aluviálních sedimentů malých vodních toků mezi Želetavou a Opatovem na západní Moravě. *Acta rerum naturalium*. 3. 1 – 10.
- ISO 11466. Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia. 1995. International standard. p. 6.
- Jelínek, E., Janatka, J., René, M. 1988. Metody geochemické prospekce. Státní pedagogické nakladatelství. Praha. 148 s.
- Jeřela, J. 2013. Mineralogie a geneze rutilů z okolí Golčova Jeníkova. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Přírodovědecká fakulta. Brno. 34 s.
- Kalnicky, D. J., Singhvi, R. 2001. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*. 83. 93 – 122.
- Korn, M. G. A., Ferreira, A. C., Costa, A., Nóbrega, J. A., Silva, C. R. 2002. Comparison of decomposition procedures for analysis of titanium dioxide using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*. 71. 41 – 48.
- Kraus, I. 1985. Úvod do strukturní rentgenografie. Academia. Praha. 235 s.

- Kudrnát, L., 2003. Studium rozkladu ilmenitu při sulfátovém způsobu výroby titanové běloby. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Fakulta Chemicko – technologická. Pardubice. 86 s.
- Limits of detection [online]. Olympus NDT. [cit. 2015-03-29]. Dostupné z <http://www.olympus-ims.com/cs/.downloads/download/?file=285213158&fl=en_US>.
- Maňour, J. 1987. Šlichová prospekce. Ústřední Ústav geologický. Praha. 84 s.
- Meloun, M., Militký, J. 2002. Kompendium statistického zpracování dat, Metody a řešené úlohy včetně CD. Academia. Praha. 766 s. ISBN: 8020010084.
- Method 6200. Field portable X-RAY fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. 2007. US EPA. 32 p.
- Morávek, P. 1992. Zlato v Českém masívu. Český geologický ústav. Praha. 245 s.
- Němeček, J., Rohožková, M., Macků, J., Vokoun, J., Vavříček, D., Novák, P. 2008. Taxonomický klasifikační systém půd České republiky. ČZU. Praha. 95 s.
- Nielsen, J. A., McMorrow, D. 2011. Elements of modern X-Ray physics. John & Sons Ltd. 2nd ed. p. 419. ISBN: 470973950.
- Novák, F. 1971. Ghanit, monazit a některé další minerály v náplavech Čáslavky u Podmok. Časopis pro mineralogii a geologii. 16 (4). 363 – 369.
- Pauliš, P. 1999. Mineralogické lokality okolí Kutné Hory. Kuttna. Kutná Hora. 76 s.
- Pavlinisky, G. V. 2008. Fundamentals of X-ray Physics. Cambridge International Science Publishing Ltd. Cambridge. 245 p. ISBN: 1904602644.
- Potts, P. J., West, M., 2008. Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis. Royal Society of Chemistry. Cambridge. p. 291. ISBN: 0854045525.
- Pyrzyńská, K. 2005. Recent developments in the determination of gold by atomic spectroscopy techniques. Spectrochimica Acta Part B. 60. 1316 – 1322.
- Radu, T., Diamond, D. 2009. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. Journal of Hazardous Materials. 171. 1168-1171.
- René, M. Aktuální problémy geologie 3, Část II – Vyhledávání a průzkum nerostných surovinových zdrojů [online]. Praha. Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i. 2007. [cit. 2015-01-08]. Dostupné z <http://www.geology.upol.cz/Soubory/Aktualni_problemy_geologie_3_2.pdf>.
- UNECE 2006. Sampling and analysis of Soil. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. UNECE, CLRTAP, ICP Forests. p. 161.

- Sitko, R., Zawisza, B., Jurczyk, J., Buhl, F., Zielonka, U. 2004. Determination of High Zn and Pb Concentrations in Polluted Soils Using Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. Polish Journal of Environmental Studies. 13. 91 – 96.
- Slavík, F., Novák, J., Kokta, J. 1972. Mineralogie. Academia. Praha. 486 s.
- WMS - Ortofoto [online]. Český úřad zeměměřický a katastrální. [cit. 2015-01-10]. Dostupné z <http://geoportal.cuzk.cz/WMS_ORTOFOTO_PUB/WMSservice.aspx>.