

Ing. Jaroslav Dyk a s t , VÚHU:

Význam rentgenografie v sedimentární petrografii,
speciálně při geotechnickém výzkumu jílu v SHR

Ú v o d

Pokroky v oboru fyziky pevných látek, zejména v oboru struktury materiálu, doznaly za poslední desetiletí nebývalého rozmachu. Došlo ke zdokonalení přístrojové techniky, ke zpřesnění práce, a tím i k možnosti ověření nových teorií strukturních modelů krystalů a k jejich matematické interpretaci.

Důležité místo v metodice zkoumání vnitřní struktury látek zaujímají rentgenografické metody, založené na principu difrakce rentgenového záření na atomové mřížce studovaného materiálu.

Základní používaná dynamická teorie interakce záření a atomů mřížky podle Ewalda (1917) našla své potvrzení až v posledních letech. Pokusy o ověření prováděl již Bormann (1941). Po něm následovala řada objevů, které vedly až k možnosti zobrazení skutečných poloh atomů krystalu (difrakční topografie, Leng). Posledním úspěšným experimentem je konstrukce rentgenového interferometru (Hart-Bonze, 1965), pomocí kterého je možno měřit mřížkové konstanty s dosud nedosaženou přesností 10^{-9} . Navíc je toto měření nezávislé na vlnové délce použitého záření. Tyto úspěchy rentgenografie, jejichž výpočet nelze v rozsahu tohoto příspěvku provádět, vedly mineralogy a petrography k pokusu o jejich využití při studiu struktur minerálů, poruch v mřížce, zejména v důsledku izomorfního zastupování apod. Prvních úspěchů už bylo docíleno v mineralogii rud. Např. vyhasínání reflexů na rentgenogramu auripigmentu se podařilo vysvětlit parciální symetrií atomů arzenu a síry (OD-struktura) v mřížce nerostu (Dornberger-Schiff).

Aplikace

Zvláštní místo v technické mineralogii a petrografii zaujímá jílová mineralogie, speciálně výzkum jílových nerostů. Důvodem je výjimečný charakter

vrstevnatých silikátů, jejich velmi jemné zrnění a zvláštnosti struktury. Právě zde je rentgenová difrakce základní diagnostickou metodou, ať se jedná o pouhou identifikaci, studium porušených struktur nebo kvantitativní rentgenografickou metodu. Vyplývá to z mimořádného chování jílových nerostů samotných (následkem velikostí krystalových jedinců, $2\text{ }\mu\text{m}$ až $0,0001\text{ }\mu\text{m}$) a v souvislosti s ostatními složkami v hornině (v jílu) v jejich vzájemné interakci. Jíl je heterogenní směs krystalovaných, krystalických, koloidních a amorfních složek, jejichž vzájemný poměr i složení vlastních minerálů je v dynamické rovnováze s prostředím. Jeho složení není tedy konstantní, ale závislé mimo jiné na okolní teplotě, tlaku, tvaru a úpravě zkoumaného preparátu. Z hlediska rentgenové mikrostrukturální analýzy se jedná o změny, způsobené zejména různým způsobem vazby vody na nerost, při čemž mohou vedle reversibilních reakcí nastat i reakce ireversibilní a získaný difraktogram nemusí odpovídat skutečné struktuře vzorku. Na tento jev poukázal již Konta (1960) na vzorku montmorillonitového jílu vlivem nekonstantní vlhkosti a teploty vzduchu laboratorního prostředí.

Metody

Klasická metoda práškového preparátu (Debye-Scherrer-Hull) je pro výzkum jílových nerostů málo vhodná. Použitím válcových komůrek velkých průměrů (nad 10 cm) a volbou dlouhovlnného rtg záření se sice dosáhlo vyšší rozlišovací možnosti, avšak na úkor rychlosti analýzy a přesnosti odčítání úhlových hodnot. Zlepšení přinesla konstrukce speciálních komůrek, např. Jasmund, Guinier, které jsou dnes na petrografických pracovištích již zcela běžné.

Vedle těchto metod, které využívají filmovou techniku, se rychle rozvíjejí způsoby goniometrické, kde detektorem difraktovaného záření je GM-trubice, proporcionální nebo scintilační počítač. Zařízení je možno doplnit amplitudovou diskriminací sledovaného signálu a po integraci se registruje intenzita difraktovaného záření v závislosti na úhlu theta. Goniometry tuzemské výroby (Chirana Modřany) lze snadno přestavět na tečné a využít tak již najustovaného preparátu.

Mezi analytické metody, které zkoumají strukturu materiálu, počítáme také difrakci elektronovou, neutronovou, radiovou aj. Pozornost zasluhuje elektronová difrakce; pro výzkum vrstevnatých silikátových struktur je vhodná elektronová difrakce z nakloněných preparátů (úhel náklonu $8 - 22^\circ$); jinak lze difraktogramy velmi těžko vyhodnocovat (Gorškov 1970).

Kombinace uvedených metod spolu se spektrometrickými zařízeními se využívá v plnoautomatických zařízeních pro precizní sériové rozborů. Tyto nákladné přístroje jsou pak vhodné při sledování technologických parametrů zvláště v hutnictví, ocelárenství a při výrobě speciálních slitin. Prvním analyzátozem tohoto typu byla tzv. Casteinova sonda (1959), kvantitativní analyzátozem, pracující s mikrokvanty vzorku. Dnešní tzv. kvantometry jsou vybaveny analogovým počítačem, programovým zařízením a lze jimi provádět komplexní analýzy libovolného materiálu. Citlivost a selektivita převyšuje všechny dosavadní analytické metody, kromě plamenné spektroskopie alkalických prvků.

Rentgenografie v sedimentární petrografii

První využití difrakce rentgenových paprsků pro identifikaci jílových minerálů následovala ihned po zjištění, že komponenty skládající jíly nejsou koloidního charakteru, ale jsou vešměs krystalické (1924). V třicátých letech dochází k prvnímu rozlišení základních skupin jílových nerostů a od té doby se vývoj rtg - diagnostických metod prudce urychluje. Vedle rentgenografie se využívá termické analýzy, chemických rozborů, sorpčních metod, optické a elektronové mikroskopie (1940).

Dnešní stav rozvoje kvalitativních (identifikačních) a kvantitativních metod stanovení jílových nerostů je charakterizován v první řadě dokonalým rtg - difraktografem a rtg-spektrografem.

Podmínky pro získání použitelného rtg snímku (difraktogramu) jsou v případě studia sedimentů odlišné od snímků např. rudných nerostů. Difrakční linie vrstevnatých silikátových minerálů (jílových nerostů) jsou většinou neostré, široké a mají mnohonásobně nižší intenzitu než ostatní, dokonale krystalující minerály. Tato skutečnost má za následek, že se expoziční doby musí mnohonásobně prodlužovat; ze 30 - 40 min. u rudných nerostů na 20 - 25 hod. v případě filmového záznamu linií nebo úměrně zvyšovat citlivost detekčního zařízení. Rentgenografie sedimentů se tím stává speciálním odvětvím s vlastní problematikou identifikace a výpočtů parametrů mřížky. Porušení pravidelnosti mřížky, nedokonalá krystalizace a smíšené struktury jsou u vrstevnatých křemičitanů zcela běžné a jejich vyhodnocování vyžaduje komplex matematických a matematicko-fyzikálních manipulací. K řešení Fourierových rozvojų interferencí difraktovaného záření se dnes využívá počítačích strojů; naprogramování výpočetních operací však není dodnes standardizováno.

Vedle rentgenografie neztratily však na významu klasická diferenční a dehydratační termická analýza, infračervená absorpční spektrometrie, elektronová difrakce a mikroskopie, chemické rozborů a sorpční metody. Vyvíjejí se metody dielektrické termické analýzy (Feldvári-Vogel 1960), laserová emisní spektrografie a absorpční atomová spektrofotometrie. Provádějí se pokusy dělení směsí jílových nerostů elektromagnetickými separátory (Jørgensen-Berry 1969) a využívá se značených izotopů pro sledování sorpčních procesů. Zvláště ní postavení zaujímá metoda odrazové elektronové mikroskopie, která dovoluje studovat morfologii a mikrotexturu jílových částic v přirozeném jílu. Využívá se zejména ve výzkumu technologických vlastností hmot (Schaumann 1968).

První nesmělé krůčky kvantitativní analýzy jílu se datují od roku 1964 (Wiegmann-Dümecke-Kranz, Akademie der Wissenschaften, Berlin), kdy se podařilo upravením rtg-difraktografem firmy Seifert stanovit kaolinit a illit ve směsi ostatních jílových a nejílových nerostů. Dnes je publikováno několik metod rentgenografického stanovení křemene, živce, uhličitánů aj. a někte - rých jílových nerostů.

Rentgenografie jílu v SHR

Systematický výzkum byl v našem ústavu zahájen teprve po roce 1964, kdy byl získán rtg goniometr GON-03 n.p. Chirana. Rozlišení typu jílu v nadložní sloje SHR bylo poprvé zveřejněno ve Zpravodaji VÚHU č. 7 - 8/1967. Na čtvrté konferenci o mineralogii jílu (Košice 1967) bylo pojednáno o dosavadních výsledcích výzkumu sedimentů v SHR a zároveň popsána nová metoda jednoduchého rozlišení bazálních reflexů všech tří základních skupin jílových nerostů pomocí goniometru. Na základě vyhodnocení několika profilů z různých míst pánve byl určen převládající typ jílu (smíšený typ kaolinit-illit-montmorillonit) a na jižním okraji pánve (velkodůl Maxim Gorkij) smíšený typ s přítomností tzv. třinácti Å minerálu, který se svými vlastnostmi podobá montmorillonitu.

Pro posouzení technologických vlastností nadložního souvrství s ohledem na ekonomické skrývání uhelné sloje velkolomem se ve VÚHU průběžně provádí geotechnický výzkum. Stanovení geotechnických a petrografických parametrů zemin dovoluje předvídat chování skrývkových svahů, což má význam zejména při stanovení jejich stability, dále při projekci pracovních plošin pro velko - stroje, určení technologických vlastností zemin při transportu a řešení stability výsypek.

Podle dnešních znalostí lze rozlišit tyto základní momenty mezi složením a mechanicko.fyzikálními projevy nadložních jíílů:

- I. Typ kaolinicko-ilitický (bez montmorillonitu) - bazální linie 7 Å, 10 Å. Tento druh je v revíru poměrně vzácný. Obvykle je to kvalitní keramický jííl a byl z velké části již odtěžen (lokalita Jenišův Újezd). Je středně lepivý, rozbrídavý, při schnutí pomalu tvrdne bez znatelného smršťování. Obsahuje minimální procento nečistot (organických látek, Fe hydroxidů) a je v suchém stavu světle šedý. Patří mezi lehce rypatelné zeminy.
- II. Typ montmorilloniticko-iliticko-kaolinitický (bazální linie 7, 10, 12 Å). Přebíhá v SHR ve své charakteristické formě, je lokalizován v Komořanské oblasti (lomy Obránců míru, VČSA a Jan Šverma). Je to šedý jííl, často lístkovité odlučnosti (Jan Šverma, VČSA), po vyschnutí ztvrdne, působením atmosférické vlhkosti se rozpadá (vliv hydrometeorů). Je lepivý, rozbrídavý; změna ze suchého do rozbrědlého stavu probíhá pozvolně. Lepivých vlastností nabývá při obsahu vlhkostní vody (odstranitelná sušením při 105° C) nad 30 - 40 % podle proměnlivého obsahu vysoko disperzních sorpčních nerostů. Je lehce až středně rozpojitelý.
- III. Typ montmorillonitický (bazální linie 12 - 14 Å, za vlhka 18 - 20 Å). Vyskytuje se na několika místech v SHR zejména při úpatích svahů Krušných hor (bývalý důl Rudý Sever). Je to šedý až tmavošedý (hnědošedý) jííl; rozpadavý, lepivý, lehce rozpojitelý. Obsahuje 5 - 25 % minerálů skupiny montmorillonitu, zbytek je tvořen někdy illitem, kaolinitem, organickou substancí, křemenem a ostatními nejílovými nerosty.
- IV. Typ sideritický (hlavní linie 2,78 Å). Sideritický jííl je nepřesný název pro šedý až hnědošedý jííl smíšeného typu, který obsahuje určitý podíl jemného až středně jemného rozptýleného sideritu. Siderit se vyskytuje v nadložním souvrství zcela běžně, jeho obsah kolísá od nuly do 20 - 30 %. Při ještě vyšších obsazích prudce stoupá pevnost jíílu. Jííl se změní v jíílovec (pelosiderit, sideritovec) a stává se nerypatelným, pokud tvoří vrstvy (lávky) přesahující 15 - 20 cm mocnosti. Pro kvantitativní stanovení sideritu lze s výhodou využít rtg spektrometrie nebo difraktometru (integrování linie 2,78 Å).

V. Typ kaolinitický (bazální linie 7,12 Å). V nadloží je jeho výskyt problematický. Byl nalezen na některých místech dolu Hrabák a bývalého dolu S.K. Neumann. Má se za to, že jeho původ je podložní.

V podloží uhelné sloje je zcela běžný a tvoří mohutné zásoby kvalitní keramické suroviny. Je nelepivý, rozbíjí se však velmi rychle již při velmi malém množství přídavné vody. Po vyschnutí tvrdne a zpevní. Rypatelnost je proměnlivá podle uložení, nepřesahuje však pevnost pelosideritu.

Z á v ě r

Rychlý rozvoj elektronické přístrojové techniky se projevil i v modernizaci analytických metod, které našly své uplatnění v technické mineralogii, petrologii a petrografii. Zvláštní postavení zaujímá rentgenová mikrostrukturální analýza a rentgenová spektrální analýza. V mnoha případech lze aplikací obou metod provést jak určení chemické, petrografické, tak i fyzikální (strukturní) skladbu studovaného materiálu. V sedimentární petrografii je monochromatické rentgenové záření hlavním diagnostickým prostředkem při sledování mineralogického druhu a ve spojení s jinými metodami dovoluje i kvantitativní vyhodnocení.

Jílové nerosty, jako determinující nositelé fyzikálních vlastností jílu, jsou již systematicky klasifikovány na základě pozorování jejich mikrostruktury a je tedy možné je identifikovat právě jen rentgenovou difrakcí. Výzkum a průběžné sledování technologických vlastností sedimentů, neuvažujeme-li jejich použití jako suroviny, jsou opět umožněny především rentgenovou analýzou (orientované preparáty, hmotová absorpce, studium monokrystalů aj.). Při stanovování kvalitativních dat analyzované horniny je dosud nutná kombinace rentgenografie s dalšími fyzikálně-chemickými metodami (termická analýza chemických rozborů, sorpční metody, mikroskopické studium aj.).

S h r n u t í

V článku je v úvodu nastíněn vývoj rentgenografie ve vztahu k mineralogii a petrografii. Výzkum sedimentů, ať již z hlediska geomechanických vlastností nebo z hlediska jejich využití jako suroviny, je přímo závislý na možnostech rentgenové mikrostrukturální analýzy. Jsou diskutovány zvláštnosti ve fyzikálním chování jílu, které jsou odrazem jejich mineralogického složení, resp. obsahu jílových nerostů. Při výzkumu této skupiny minerálů je rentgenografie základní diagnostickou metodou, jejíž pomocí byly rozlišeny hlavní petrografické typy jílu v SHR.