

Příspěvek ke studiu mineralogického a strukturního složení prachu v ovzduší SHP

1. Úvod

V rámci dlouhodobého výzkumného projektu sledování zdrojů prašnosti, který je předmětem spolupráce VÚHU Most a Earth Resources Centre (ERC) při Univerzitě v Exeteru (1) byla a je věnována část prací výzkumu mineralogického a strukturního složení prachu, který vzniká v oblastech intenzivní báňské činnosti povrchových dolů. Je zřejmé, že chemické složení a fyzikální struktura prachu souvisí s místem a způsobem jeho vzniku. Otázkou je, které z těchto vlastností lze využít k tomu, aby bylo možno objektivně a prokazatelně určit skutečný původ prachu. Chemická analýza stanoví přítomnost chemických prvků, aniž by určila formu nebo formy jakými jsou prvky v částicích prachu vázány. Jedná-li se o prvky v přírodě běžně rozšířené, což je nejčastější případ, stává se jejich původ víceméně anonymním, neboť mohly být do prachu zaneseny prakticky odkudkoli. Jsou proto hledány ještě další vlastnosti zachyceného prachu, které by pomohly k jeho identifikaci z hlediska původu (2, 3). K nim patří např. přítomnost určitých minerálů, které jsou charakteristické jen pro jistou oblast nebo činnost, při které prach vzniká. Také velikost částic a především jejich tvar a charakter povrchu jsou informace, které mohou významně přispět k objasnění původu prachu.

Pro získání informací o mineralogickém složení prachových částic lze s výhodou použít metody rentgenové difraktometrie (XRD), která je založena na interakci rentgenového záření s těmi složkami prachu, které jsou v krystalickém stavu, tj. právě s většinou minerálů. Touto metodou lze spolehlivě prokázat přítomnost každého minerálu, pokud je v prachu zastoupen v dostatečném množství a rekonstruovat tak základní mineralogickou strukturu prachu. Nekrystalované, „amorfní“ částice nebo složky prachu, možnostem rentgenové difraktometrie unikají. Je však možné je pozorovat rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM), která navíc poskytuje informace o rozměrech, tvaru a utváření povrchu prachových částic.

Uvedme příklad vzájemného doplňování obou metod. Kulovité částice úletových elektrárenských popílků jsou tvořeny z velké části sklovitou hmotou (4), která je z hlediska rentgenové difraktometrie „amorfní“ a proto ji nelze touto metodou zachytit a identifikovat, zatímco na záběru z elektronového mikroskopu jsou částice úletových popílků většinou skvěle rozlišitelné co do množství, tvaru, distribuce rozměrů i charakteru povrchu. Na druhé straně částice jílových minerálů, které jsou rozpadavé, mají velmi malé rozměry a sklon k nalepování na větší prachové útvary, mohou v řadě případů působit potíže při mikroskopické identifikaci. Protože si však zachovávají svou vrstevnatou krystalickou strukturu, poskytují charakteristickou odezvu v rentgenové difraktometrii.

V následujícím textu jsou uvedeny některé poznatky, které byly získány v průběhu výše uvedených prací, jedná se přitom jen o dílčí informace, neboť práce ještě nejsou uzavřeny.

2. Technické podmínky měření a analýz

2.1 Odběr a příprava vzorků

Pro odběr vzorků prachu bylo použito speciálních kolektorů britské konstrukce (5). Jedná se o čtyřcestné směrové zařízení o čtyřech vertikálně umístěných plastových trubicích s podélným výřezem, které zachycují pasivním způsobem z každé ze čtyř světových stran transportovaný prach. Ten se pak splachuje do připojené vzorkovnice zčásti samovolně dešťovou vodou a zčásti nuceně destilovanou vodou při vlastním odběru vzorků k laboratornímu zpracování. Svým charakterem se zachycený prach blíží prachu sedimentujícímu, jak bylo zjištěno srovnávacím měřením distribuce velikosti částic (6). Obvyklá doba zachycování prachu byla 1-2 měsíce. Získané množství prachu bylo relativně malé, běžně se pohybovalo v jednotkách mg a proto bylo nutné pro následné mineralogické analýzy použít adekvátní techniky přípravy vzorků. Pro pozorování elektronovým mikroskopem zahrnovala příprava vzorku filtraci prachu nitrocelulózovým membránovým filtrem (Sympor, Whatman) a vakuové napaření výseče filtru slitinou Au-Pd, pro RTG difraktometrická měření pak odpaření a vysušení vzorku a jeho převedení pomocí etanolu na speciálně upravené mikroskopové sklíčko.

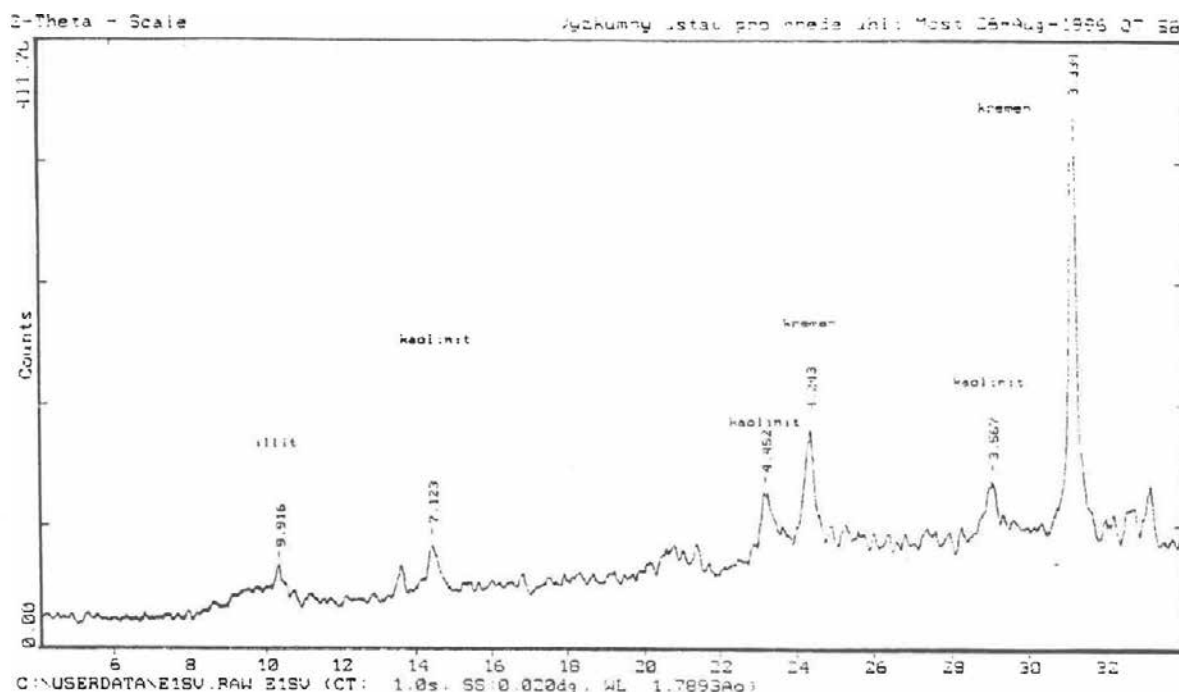
2.2 Přístrojové vybavení

Pro zkoumání mineralogického složení prachu bylo použito rentgenového difraktometru Siemens D 5000 s kobaltovou rentgenkou, variabilními divergenčními clonami a scintilačním detektorem. Naměřené difraktogramy byly počítačově zpracovány pomocí programového balíku Diffrac AT 3.0 s využitím mezinárodní licenční databáze standardních difraktogramů PDF-1 (7). Podrobnosti o podmínkách měření jsou uvedeny pod jednotlivými difraktogramy na obr. 1 a 2.

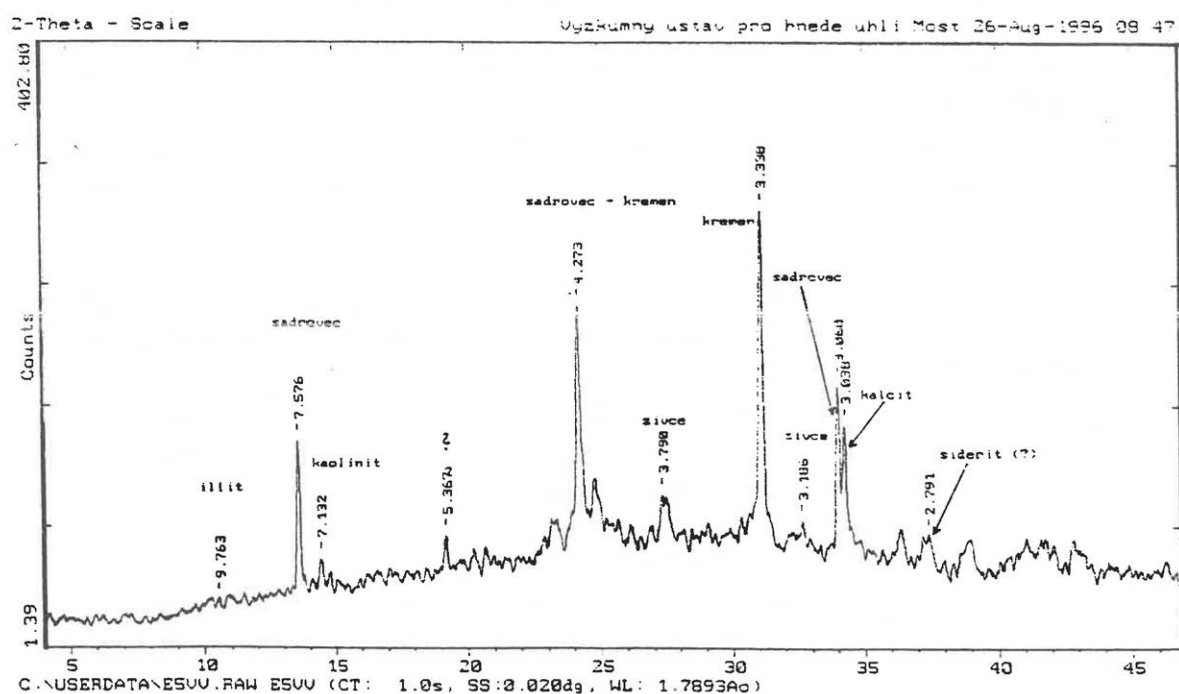
Produktem měření na RTG difraktometru je difraktogram, což je (zjednodušeně) grafická závislost mezi měnícím se úhlem, pod kterým je ozařován vzorek rentgenovým paprskem a intenzitou záření, které krystalické složky ve vzorku pod tímto úhlem reflektují do detektoru. Výsledný záznam potom zobrazuje řadu maxim - difrakčních linií o zcela určité poloze na ose úhlů. Každému minerálu, obsaženému ve vzorku, přináleží jistá charakteristická část těchto linií a podle nich je možné je pak identifikovat případně i kvantifikovat.

Výhodou RTG difraktometrie je, že se jedná o metodu nedestruktivní, to znamená, že struktura a charakter vzorku se vlivem analýzy nemění. Jistým omezením této metody jsou vyšší detekční limity minerálů, což má za následek, že přítomnost řady minerálů lze prokázat teprve tehdy, jsou-li ve vzorku obsaženy v desetinách nebo až jednotkách procent. To způsobuje potíže právě v případech „stopových“, méně rozšířených minerálů, které ovšem mohou hrát významnou roli v pátrání po původu prachu.

Mikroskopická pozorování a lokální prvková mikroanalýza částic byla prováděna na rastrovacím elektronovém mikroskopu Tesla BS 340 vybaveném energiově disperzním spektrometrem EDAX Tesla Přemýšlení. Elektronová mikroskopie poskytla informace o distribuci velikostí částic a o jejich střední velikosti, pomohla identifikovat mineralogické složení vybraných částic a umožnila posoudit charakteristický tvar a vzhled jejich povrchu. Pro objektivizaci výsledků bylo použito dohodnutých škál slovního popisu tvaru částic, kde každý stupeň má matematicky definované charakteristické tvarové znaky (8).



Obr. 1 Mineralogické složení prachu. Rentgenový difraktogram prachu zachyceného v období 2 měsíců mezi lednem a březnem 1996 u hrany lomu J.Šverma. Hmotnost vzorku byla 12 mg. Ze záznamu je patrné, že se vzorek skládá v zásadě pouze z křemene a jílových minerálů illitu a kaolinitu. Neoznačené difrakční linie („piky“) patří sádrovcovi, který byl do vzorku vnesen srážkovou vodou.



Obr. 2 Mineralogické složení prachu. Rentgenový difraktogram prachu (hmotnost vzorku 12 mg) zachyceného ve stejném období jako u obr. 1 v předpolí lomu Libouš ukazuje již poněkud bohatější mineralogické složení. Podstatnou část sice tvoří opět křemen, doprovázený kaolinitem a stopami illitu, ale velmi významný je obsah sádrovce, jehož původ je s největší pravděpodobností v atmosféře (topné období). Dobře rozeznatelné jsou dále kalcit a směs živců. Důležitá, avšak bohužel ne zcela průkazná je přítomnost sideritu.

3. Dílčí výsledky a diskuse

Veškeré poznatky, které jsou uvedeny v následujícím textu, byly získány z analýz cca 120 vzorků prachu, odebraných v letech 1995-96 v jihozápadní části pánve, v oblasti vymezené zhruba městy Chomutov a Žatec a povrchovými doly Libouš, Jan Šverma a Vršany. Vzorky byly odebírány v různých ročních obdobích, která mají na složení a charakter vzorků značný vliv.

Nalezené mineralogické složení prachu nebylo příliš bohaté. Základem krystalického podílu ve složení sledovaného prachu byly především tři minerály: křemen, illit a kaolinit. Na obr. 1 je uveden typický rentgenový difraktogram prachového vzorku, který se skládá z difrakčních linií v podstatě pouze těchto tří minerálů.

Křemen byl nalezen naprosto ve všech vzorcích a lze jej považovat za všudypřítomný. Je ovšem různě krystalován a tvarován, což je patrné z rozšíření a vzájemných poměrů příslušných difrakčních linií v RTG difraktogramech i ze snímků z elektronové mikroskopie (obr. 3). Z hlediska tvaru částic lze hovořit alespoň o dvou typech křemene, možná magmatického (obr. 3A) a metamorfního původu (obr. 3B). Pokud by si křemenné částice zachovaly svůj tvar, vtištěný jim v podmínkách vzniku, mohla by právě rozdílnost různých typů křemene sloužit jako důležitý parametr posouzení jeho původu (9).

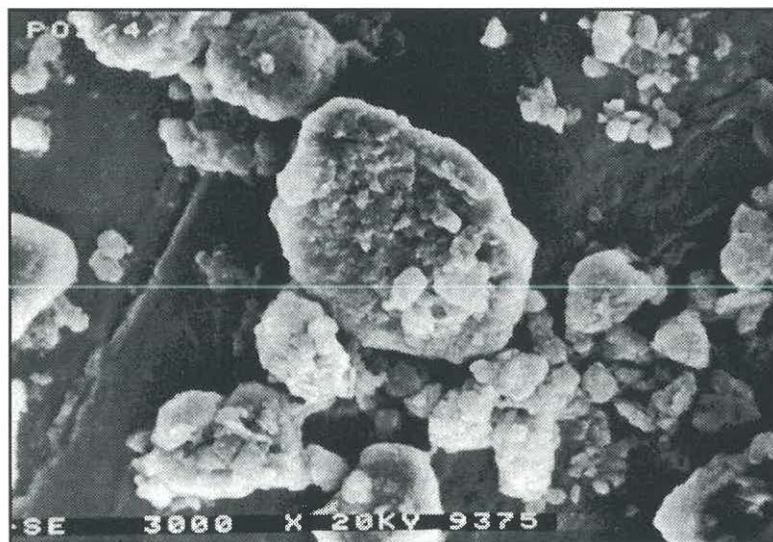
Jílové minerály illit a kaolinit byly nalezeny ve zhruba 80 % vzorků. Většina z nich obsahovala minerály oba, v některých byl zachycen pouze illit, v jiných pouze kaolinit*. Zvláštním případem byl prach, tvořený pouze křemenem. Jednalo se přibližně o 10 % z celkového množství vzorků a tyto vzorky pocházely především z kolektorů umístěných v zemědělských lokalitách a ve větších vzdálenostech od báňské činnosti.

Dalším velmi rozšířeným typem minerálu v prachových vzorcích byly živce (obr. 2) a to jak draselné (ortoklas), tak sodnovápenaté (albit), přičemž se tyto nerosty vyskytovaly ve velmi různých vzájemných poměrech.

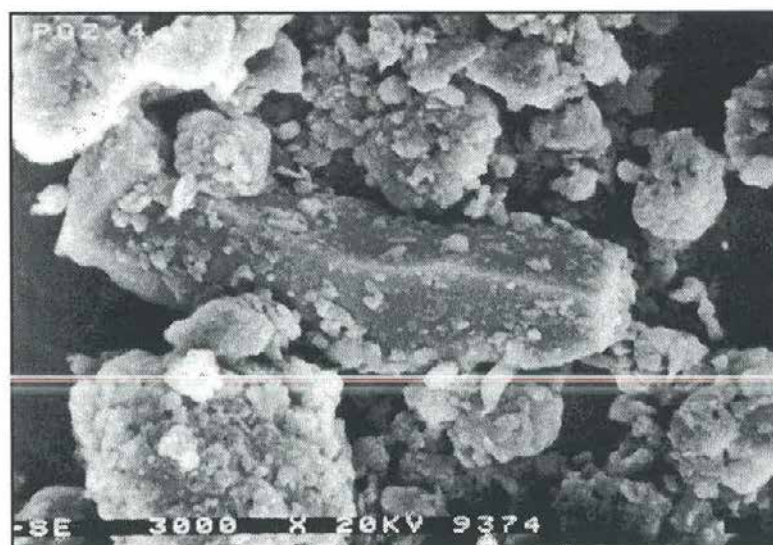
Samostatnou skupinu tvoří minerály, které byly nalezeny méně často nebo jen zřídka, případně jejichž přítomnost není zcela průkazná, neboť se vyskytovaly ve vzorcích pouze ve velmi malém množství. Na prvním místě jmenujme dvě krystalografické formy síranu vápenatého (CaSO_4) - sádrovec a bassanit. Sádrovec je s největší pravděpodobností produktem reakcí kyselých složek atmosféry a do vzorků byl vnesen dešťovou vodou, tomu také nasvědčuje jeho největší přítomnost v sérii vzorků odebraných v zimních měsících roku 1996. Bassanit je zřejmě uměle přibylým minerálem, který vzniká při sušení vzorků v rámci jejich laboratorní úpravy (3).

U některých vzorků a jen v některých ročních obdobích byly v rentgenových záznamech zachyceny difrakční linie, které s určitou mírou nejistoty nasvědčují přítomnosti dalších minerálů jako je siderit, který byl nalezen prakticky pouze v jarních měsících v prachu v blízkosti důlní těžby nebo kalcit, zjištěný v zimním období pouze v prachu ze zemědělské oblasti daleko vzdálené důlním pracem. Právě taková náhlá přítomnost méně častých nebo „stopových“ charakteristických minerálů však může být důležitým zdrojem informací o původu a vzniku prašnosti v daném místě a v daném období. K takovým minerálům patří dále např. jílový minerál montmorillonit, hematit, vysokoteplotní minerály z vypálených jíků (cordierit, diopsid) nebo některé těžké minerály (akmit-augit, turmalín). Stopy nebo náznaky přítomnosti těchto minerálů byly v průběhu prací v některých vzorcích zachyceny, ale je teprve otázkou budoucnosti, podaří-li se vylepšením technických postupů tyto minerály spolehlivě prokázat a následně využít při identifikaci zdrojů prachu.

A)



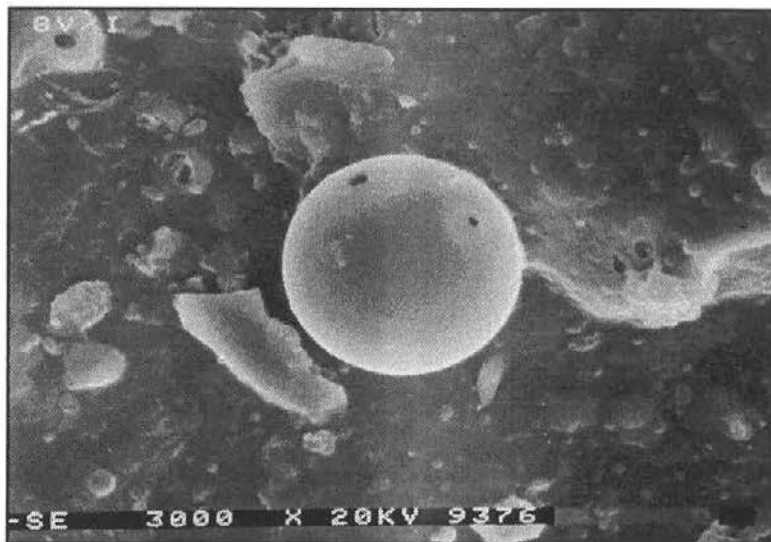
B)



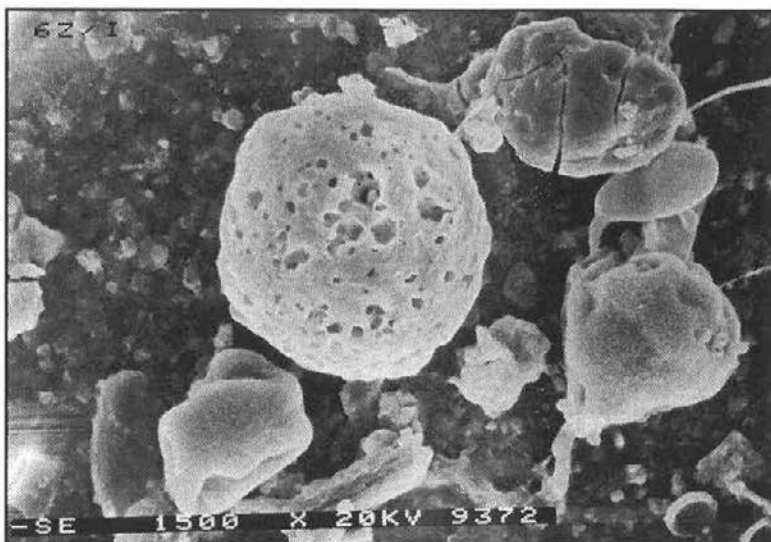
Obr. 3 Struktura prachových částic. Ukázka dvou výrazně rozdílných tvarů částic křemene v povrchovém vzorku z předpolí Dolu Vršany.

- A) Zaoblený okrouhlý tvar zrna s druhotně dorostlými krystalky. Průměr částice v centru snímku je přibližně 11 μm .
- B) Protáhlé vřetenovité zrno křemene. Délka částice je 23 μm , šířka je cca 8 μm .
(Autor snímků: A. Gabašová, Český geologický ústav Praha)

A)



B)



- Obr. 4 *Struktura prachových částic. Ukázka charakteristických tvarů částic úletových popílků - “amorfní” složky v prachu zachyceném v období duben - květen 1995:*
- A) *Prach ze zemědělské oblasti u Lažan. Kulovitá částice úletového popílku s hladkým sklovitým povrchem a dvěma perforacemi o průměru cca 10 μm , obklopená plátky jílových minerálů.*
 - B) *Prach z hlubokého předpolí lomu Libouš. Zvrásněná pórovitá částice (výsledek koroze?) o průměru cca 12 μm , ostatní objekty, které ji obklopují, jsou převážně bioorganického původu.*

Rastrovací elektronovou mikroskopií byly v analyzovaných vzorcích prachu pozorovány především zeskelněné „amorfní“ částice, které pocházejí ze spalovacích elektrárenských procesů (obr. 4). Tyto částice mají převážně kulovitý tvar o průměru 3 - 50 μm , přičemž největší podíl částic měl rozměry mezi 5 až 20 μm . Povrch částic je většinou hladký, sklovitý, některé částice mají jeden i více otvorů, příp. jsou zcela zvrásněné, některé částice jsou duté. Je otázkou, zda-li je zvrásněnost či poškození povrchu částic výsledkem jejich chemické koroze po dlouhodobějším působení atmosferických vlivů nebo zda je charakteristickým znakem určitého postupu spalování, případně typu spalovacího zařízení. Nelze samozřejmě vyloučit ani vliv původního složení popelovin spalovaného uhlí. Zajímavé bylo zjištění, že zvrásněné duté částice byly vázány především na jedinou určitou oblast a to poblíž elektrárenských celků v Tušimicích.

*Poznámka: Pro jednoduchost uvádíme pouze názvy hlavních představitelů obou skupin jílových minerálů, i když jsme si vědomi, že přesnější by bylo použít výrazů „minerály skupiny illitu“ apod.

4. Závěr

V příspěvku jsou popsány poznatky z některých dílčích kroků na cestě k poznání vlastností prachu ve vzduchu průmyslově přetížené oblasti SHP a to na kvalitativně vyšší úrovni než je pouhé složení z chemických prvků. Tyto kroky byly umožněny stavem vývoje a vzájemným propojením dvou náročných (finančně i provozně) laboratorních analytických technik - rentgenové difraktometrie a elektronové mikroskopie. Nalezené základní mineralogické složení prachu je poměrně chudé - křemen a jílové minerály illit a kaolinit. Avšak již tyto složky jsou využitelné pro hodnocení původu prachu, neboť zvýšená přítomnost jílových minerálů je zřejmě spjata s důlní činností nebo s podobnými pracemi, které čerstvě otvírají hlubší zemní partie. Spolehlivé prokázání pravděpodobné přítomnosti a použitelnosti dalších minoritních minerálů jako jsou např. siderit, vápenec, hematit, vysokoteplotní minerály apod., z nichž některé by mohly sloužit jako charakteristické „stopy“ konkrétních zdrojů prašnosti, je komplikovanou záležitostí, neboť se pracuje s velmi malými množstvími vzorku a prakticky na hranicích možností přístrojové techniky. Řešení tak zůstává otázkou budoucího vývoje. V současné době probíhá za podpory obou důlních akciových společností intenzivní výzkum možností objektivně vyjádřit některé ze základních parametrů minerálního a strukturního složení prachu tak, aby byly využitelné pro praktické vyhodnocování původců prašnosti (10, 11).

5. Literatura

1. Bořecký K.: „K mezinárodní spolupráci VÚHU Most v oblasti životního prostředí“, Zpravodaj Hnědé uhlí, VÚHU Most, 2/96, str. 55-57, (1996)
2. Merefild J.R., Stone I., Roberts J., Dean A., Jones J.: „Monitoring airborne dust from quarrying and surface mining operations“, Institution of Mining and Metallurgy, Trans. Instn. Min. Metall. (Sect.A: Min. Industry), 104, A76-78, (1995)