

## **METODIKA STANOVENÍ PŘÍTOMNOSTI A OBSAHU SLÍDOVÝCH MINERÁLŮ V KAMENIVU URČENÉM PRO VÝROBU ASFALTOVÝCH SMĚSÍ**

Použití kombinovaných fyzikálně-chemických a optických metod

Metodika vznikla v rámci řešení projektu TAČR TH02020246 „Sledování vlastností drobného kameniva za účelem prodloužení životnosti asfaltových vozovek“

**Autoři:**

RNDr. Svatopluk Stoklásek (Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební)

Ing. Ondřej Dašek, Ph.D. (Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební)

Ing. Zdeněk Hegr (Skanska a.s.)

Ing. Miloš Kašpárek (COLAS CZ, a.s.)

Ing. Petr Hýzl, Ph.D. (Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební)

doc. Dr. Ing. Michal Varaus (Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební)

**Konzultant:**

Mgr. Dalibor Všianský, Ph.D. (Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta)

Brno, říjen 2018

## Obsah

1.	Základní použité zkratky a pojmy.....	4
2.	Preambule .....	4
3.	Popis problematiky a zdůvodnění potřeby metodiky .....	5
3.1.	Nevhodné reologické chování.....	6
3.2.	Identifikace příčin problematického reologického chování.....	8
3.3.	Princip působení fylosilikátů .....	8
3.4.	Základní metody identifikace vlastností drobného kameniva a projevy přítomnosti slídy ...	10
4.	Předmět a cíle metodiky .....	11
4.1.	Ekonomické aspekty implementace metodiky .....	12
4.2.	Popis uplatnění metodiky .....	12
4.3.	Vyjádření k „novosti postupů“ .....	13
5.	Zkušební postup pro stanovení přítomnosti fylosilikátů ve vstupním kamenivu .....	14
5.1.	Všeobecné požadavky na zkoušení.....	14
5.2.	Zkušební zařízení a software.....	14
5.3.	Příprava vzorku .....	15
5.3.1.	Terénní část.....	15
5.3.2.	Laboratorní část .....	15
5.4.	Zkušební postup.....	15
5.5.	Četnost provádění zkoušek.....	15
5.6.	Rozhodovací matice – postup při výběru vhodných metod .....	16
6.	Podrobné principy a postupy jednotlivých metod.....	20
6.1.	Optická polarizační mikroskopie.....	20
6.1.1.	Základní popis a fyzikální principy optické polarizační mikroskopie .....	20
6.1.2.	Lineárně a příčně polarizované světlo – vysvětlení pojmů .....	21
6.1.3.	Příprava vzorku .....	22
6.1.4.	Projevy přítomnosti fylosilikátů v optické polarizační mikroskopii .....	23
6.1.5.	Příklady výsledků optické polarizační mikroskopie.....	24
6.1.6.	Závěr použití optické polarizační mikroskopie.....	28
6.2.	Termická analýza.....	29
6.2.1.	Základní popis a fyzikální principy termické analýzy .....	29
6.2.2.	Příprava vzorku .....	31
6.2.3.	Projevy přítomnosti fylosilikátů ve výstupních záznamech metod termické analýzy .....	31
6.2.3.1.	Muskovit .....	33
6.2.3.2.	Biotit.....	34
6.2.3.3.	Desorpce vody v termogramech.....	34
6.2.4.	Základní identifikační znaky fylosilikátů v termogramech – shrnutí.....	34
6.2.5.	Příklady výsledků termické analýzy .....	37

6.2.5.1.	Referenční materiál – 100 % Biotit .....	37
6.2.5.2.	Materiály s nízkým obsahem biotitu.....	38
6.2.5.3.	Horniny z lomu Luleč (K007/17, prané kamenivo).....	40
6.2.5.4.	Horniny z lomu Rosice (K001/17).....	40
6.2.6.	Opakovatelnost měření .....	41
6.2.7.	Závěr použití termické analýzy .....	42
6.3.	Prášková RTG difrakční analýza (PXRD) .....	43
6.3.1.	Základní popis a fyzikální principy práškové RTG difrakční analýzy (prášková RTG-difraktometrie – PXRD) .....	43
6.3.2.	Příprava vzorku a přístrojové vybavení.....	45
6.3.3.	Projevy přítomnosti fylosilikátů v metodách práškové RTG-difrakční analýzy.....	46
6.3.4.	Příklady výsledků práškové RTG difrakční analýzy (PXRD).....	47
6.3.4.1.	Ověření spolehlivosti stanovení obsahu fylosilikátů metodou PXRD (kalibrace metody) .....	47
6.3.4.2.	Ověření spolehlivosti metody PXRD – závěry .....	52
6.3.4.3.	Opakovatelnost stanovení PXRD.....	52
6.3.5.	Závěr – použití metody PXRD.....	52
7.	Závěrečné shrnutí a doporučení .....	54
8.	Seznam publikací, které předcházely metodice.....	56
9.	Dedikace na projekt .....	56
10.	Jména oponentů a názvy jejich organizací.....	56
11.	Citovaná literatura .....	56

Příloha 1: Analýza biotitových horninových materiálů pomocí metody PXRD – práškové RTG difrakce

Příloha 2: Souhrnné výsledky různých druhů hornin analyzované pomocí metody PXRD – práškové RTG difrakce

## 1. Základní použité zkratky a pojmy

Alterační produkty – minerály vzniklé přeměnou původního minerálu (např. biotit → chlorit)

Biotit – trioktaedrická varianta slídy (tzv. tmavá slída)

DK – drobné kamenivo (frakce 0/2 mm)

DSC – diferenční skenovací kalorimetrie

DTA – diferenční termická analýza

Fylosilikáty – minerály s bazální odlučností, uvolňující částice ve tvaru destiček/šupin

Habitus – vzhled

Muskovit – dioktaedrická varianta slídy (tzv. světlá slída)

PPL – lineárně polarizované světlo

PXRD – prášková RTG-difrakce

SDK – směs drobného kameniva (většinou se jedná o frakci 0/4 mm)

TG/DTG – termogravimetrie, derivační termogravimetrie

XPL – příčně polarizované světlo

## 2. Preambule

**Metodika s názvem „Stanovení přítomnosti a obsahu slídových minerálů v kamenivu určeném pro výrobu asfaltových směsí“ se zabývá tématem, které nebylo pro potřeby silničního stavitelství dosud v ucelené formě zpracováno. Analytické postupy popisované v tomto dokumentu jsou založeny na využití sofistikovaných instrumentálních metod, které pro správnou aplikaci vyžadují určitou sumu netriviální odborných znalostí a odpovídající instrumentální vybavení. Z tohoto důvodu si tvorba metodiky vyžádala spolupráci Ústavu pozemních komunikací FAST VUT v Brně s Ústavem geologických věd Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity.**

**Základním cílem metodiky je především umožnit odborné veřejnosti a manažerům silničního stavitelství orientaci v dané problematice a vytvořit si tak základní informační rámec pro kvalifikované rozhodnutí v případech existence podezření, že slídové (fylosilikátové <sup>Pozn.1</sup>) minerály by mohly ovlivnit kvalitu kameniva používaného v asfaltových směsích.**

Přestože se jedná o velice komplexní problematiku, která není všeobecně známá, autoři se **snaží podat v těle dokumentu základní informace nutné k pochopení daného tématu** i za cenu toho, že teoretická popisná část je rozšířena nad obvyklou míru. Identifikace

---

**Pozn.1** Fylosilikáty je obecný název skupiny minerálů, které mají vrstevnatou strukturu s výbornou bazální odlučností (podle báze 001), vedoucí k tvorbě destičkových částic. Patří do obecné skupiny silikátů tvořených rovinnými sítěmi různě propojených tetraedrů. Slídy tvoří vedle kaolinitů, smektitů a chloritů jednu z hlavních podskupin.

a kvantifikace slídových minerálů se děje na základě instrumentálních metod, jejichž provázané použití vede k z přesnění výsledků kvantitativní analýzy (v předložené posloupnosti se zvyšuje i investiční náročnost jednotlivých metod). Umožňuje se tak zvolit v rozhodovacím procesu odpovídající úroveň identifikace a v případě externích pracovišť přesně formulovat požadavky na provedené stanovení přítomnosti slídových minerálů nebo jejich množství. **Tím je umožněno, aby firmy mohly sbírat zkušenosti a jednoznačně vyloučit nebo potvrdit, zda eventuální problémy s reologickým chováním asfaltových směsí během hutnění vrstev jsou způsobené přítomností slídy a shromážděné poznatky využít v další výrobní činnosti.** Tuto skutečnost považují autoři metodiky za její největší přínos.

### 3. Popis problematiky a zdůvodnění potřeby metodiky

Asfaltové směsi používané pro výstavbu netuhých vozovek pozemních komunikací jsou složeny z asfaltového pojiva a kameniva, popřípadě některých dalších přísad. Surovinová základna pro dodávky asfaltových pojiv (silničních asfaltů a modifikovaných asfaltů) je významně omezena světovými zdroji výchozí ropné suroviny a zpracovatelských rafinérií. Proto se v daném regionu většinou setkáváme s omezenou proměnlivostí pojivové složky asfaltové směsi. Eventuální problémy s kvalitou jsou většinou řešeny na úrovni zpracovatelských rafinérií.

Mnohem složitější je situace v případě používaného kameniva. Zde se situace výrazně liší od asfaltových pojiv. Zdroje kameniva jsou vždy lokální, neboť jejich variabilita je vzhledem k používanému množství ovlivněna nejen kapacitou lomů, ale i dopravními náklady. Z tohoto důvodu se z pohledu ČR setkáváme s obrovskou petrografickou proměnlivostí vlastností použitého kameniva, které ovlivňují kvalitu vstupního produktu, potažmo kvalitu výsledné asfaltové směsi. Kvalitativní požadavky na kamenivo a jeho dodávané frakce používané v silničním stavitelství pro výrobu asfaltových směsí jsou definovány evropskou normou ČSN EN 13043 (1). Kamenivo, tvořící základ výroby asfaltových směsí, se podle velikosti maximálního nominálního zrna rozděluje do tří skupin – filer, drobné kamenivo a hrubé kamenivo.

#### Filer

Jako filer je definováno kamenivo obsahující převážně velmi jemné částice, které se přidává do asfaltových směsí ke zlepšení některých jejich vlastností a mají hmotnostní podíl zrn propadlých sítím 0,063 mm nejméně 70 %. Filer, vznikající z použitého kameniva, se v obalovně pneumaticky odlučuje pomocí filtrů a přes vyčleněný zásobník je zpětně dávkován do asfaltové směsi (vratný filer). Část přidávaného fileru v recepturách tvoří bazický materiál vzniklý mletím vápencové horniny. Hovoříme pak o přidavném fileru. Nutno podotknout, že každá vyšší frakce kameniva (tj. větší než 0,063 mm) obsahuje určitý proměnlivý podíl tzv. jemných částic (filerických zrn), které po odloučení od původní frakce splňují definici filerického materiálu. Kvalita fileru a prokázání shody jsou definovány v kapitole 5 výše uvedené normy pro stavební kamenivo.

### Drobné kamenivo

Jako drobné kamenivo se označuje kamenivo se zrnitostí, jehož zrna (D) jsou menší nebo rovna 2 mm a z nichž většina se zachytí na sítu 0,063 mm. Tato frakce obsahuje někdy poměrně vysoký podíl jemných částic (fílerických zrn), které samozřejmě ovlivňují celkové vlastnosti této frakce kameniva. Z technologických důvodů se v kamenolomech vyrábějí spíše frakce omezené nikoliv sítím 2 mm, ale 4 mm. V takovém případě se hovoří o směsi drobného kameniva. Požadavky na maximální množství fileru zůstávají zachovány.

### Hrubé kamenivo

Jako hrubé kamenivo jsou definovány frakce, které mají nominální velikost zrna menší než 45 mm a větší nebo rovno 2 mm. Hrubé kamenivo rozhoduje především o vytvoření nosné kostry asfaltové směsi, přičemž jsou preferována ostrohranná kubická zrna – tj. nízký tvarový index. Frakce hrubého kameniva obsahují určitý podíl fílerických zrn, jenž je třeba zahrnout do celkové bilance jemných částic na vstupu výrobní technologie. Použitý poměr hrubého a drobného kameniva či fileru je dán filozofií návrhu asfaltové směsi, která určuje typ a způsob použití konkrétní asfaltové směsi.

## 3.1. Nevhodné reologické chování

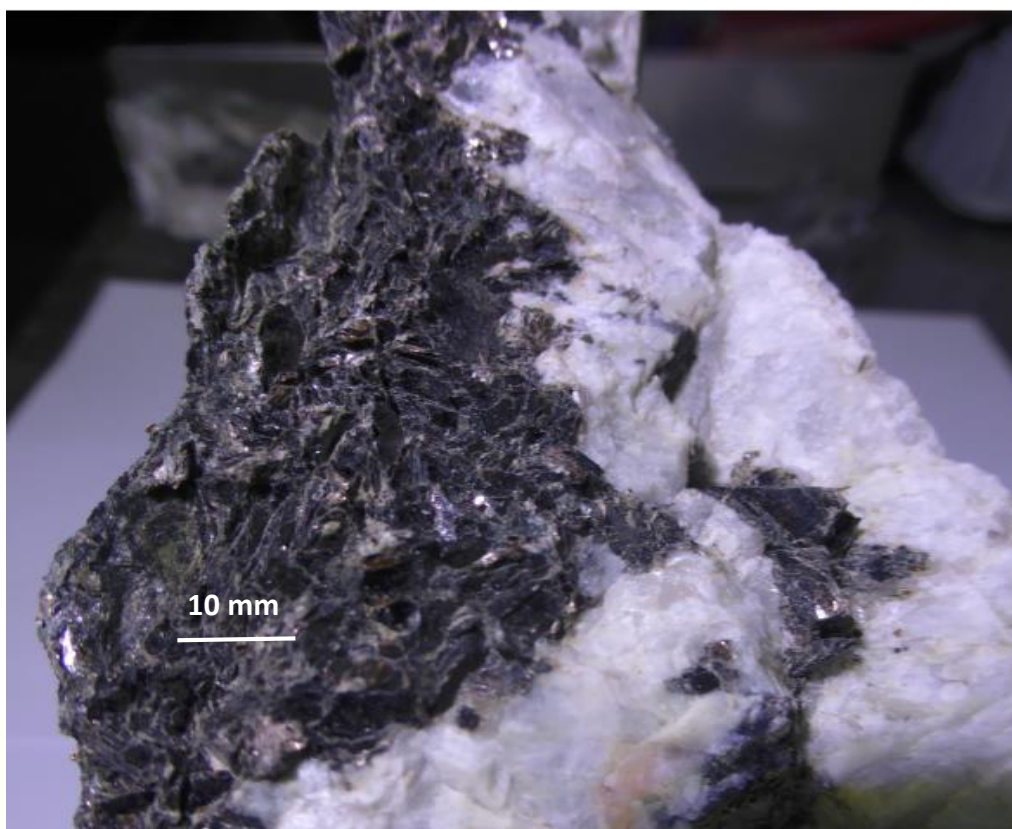
Petrografická a mineralogická povaha použitého vstupního horninového materiálu (kameniva) ovlivňuje obecně adhezi (přilnavost) pojiva ke kamenivu a adsorbční vlastnosti jednotlivých frakcí kameniva (tj. efektivní obsah asfaltového pojiva v asfaltové směsi). Značný vliv na kvalitativní parametry asfaltových směsí mají především drobné frakce kameniva, což je dáno zejména velkým specifickým povrchem zrn těchto frakcí. Množství a kvalita drobného kameniva s jemnými částicemi fileru určuje vlastnosti mastixu (směs jemných částic kameniva a pojiva), který spolurozhoduje o tuhosti směsi (vedle frikčních sil generovaných zaklíněnými zrny kameniva hrubších frakcí ve směsi), únavových vlastnostech a odolnosti proti šíření trhlin.

Bylo zaznamenáno, že některé dobývací prostory (petrografické typy) generují drobné kamenivo s jemnými částicemi, které významnou měrou ovlivňují reologické vlastnosti asfaltové směsi během procesu zhutňování (válcování) rozprostřené asfaltové směsi. V tomto případě je registrováno nestandardní chování asfaltové směsi pod běhouny válce (2). Objevuje se tak tzv. **těstovitě** válení/kulení. To znamená, že u rozprostřené asfaltové směsi není možno dostatečně zaklínit jednotlivá zrna směsi a zvýšit tak třením žádoucí hutnící odpor, jež vede ke konsolidaci směsi a v konečné fázi k dosažení požadovaných cílových volumetrických parametrů hutněné asfaltové vrstvy, a to včetně míry zhutnění. Zvyšování dodávané hutnící práce (větší počet pojezdů) je v těchto mnoha kritických případech naopak kontraproduktivní. Velmi často se u těchto problematických směsí začnou podél běhounu válce tvořit trhliny, jež nejdou válčováním úplně zcelit. Tyto projevy se vyskytují především v pozdější fázi hutnění, tedy ve fázi probíhající v teplotním oboru 90 °C

až 110 °C. Všechny výše popsané skutečnosti vedou k nižší míře zhutnění rozprostřené asfaltové směsi a zvyšování skutečně dosažené mezerovitosti hutněné asfaltové vrstvy. Dosažení co nejvyšší míry zhutnění je jedním z klíčových prvků kvality asfaltové vozovky (3). Je prokázáno, že termooxidační degradace asfaltového pojiva, která vede k projevům předčasného stárnutí jako vznik trhlin a výtlučků, je přímo úměrná mezerovitosti asfaltové vrstvy.

**Největší problémy při hutnění asfaltové směsi tedy způsobuje zejména kamenivo frakce 0/4 mm příp. 0/2 mm a vratný filer. Často stačí vyměnit/nahradit pouze tyto frakce a reologické problémy vedoucí k nedokonalému zpracování směsi ustoupí.**

Jiným negativním efektem, projevujícím se v praxi na již hotových hutněných asfaltových vrstvách, je snížení přilnavosti pojiva ke kamenivu (4). Prvotním projevem je i ztráta mastixové malty z povrchu obrusné vrstvy vozovky. Jevy jsou spojeny především s působením vody, což vede k možnému rozvoji dalších závažných poruch vozovky. Patrné je to rovněž při pozorování v laboratoři připravených vzorků mastixové malty s vyšším obsahem čistého biotitu (pro zkoušku Delta kroužek a kulička podle ČSN EN 13179-1). Tyto vzorky na rozdíl od ostatních mastixů během působení vody v řádu již několika hodin mění výrazně vzhled, neboť na povrch vystupují obnažené destičky slídy a materiál mění barvu ze sytě černé na šedou. Vzorek klastru čistého biotitu na živci je zachycen na obrázku 1.



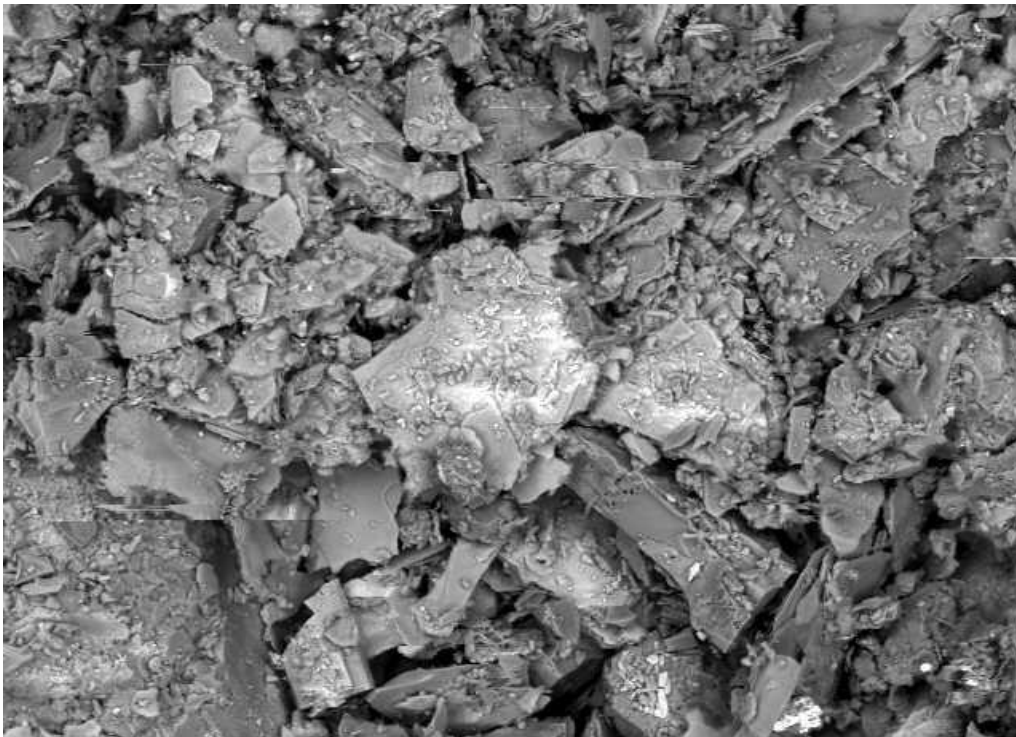
**Obrázek 1:** Ložisko čistého biotitu na živci (lokalita lom Pohled u Havlíčkova Brodu)

### 3.2. Identifikace příčin problematického reologického chování

V literatuře je popsána jako nejpravděpodobnější příčina, která spouští tyto nežádoucí reologické efekty, přítomnost slídových minerálů (4), (5), (6). Slídy patří do skupiny tzv. fylosilikátů, tedy minerálů, pro které je typickým znakem tzv. bazální odlučitelnost. Výsledkem je snadná tvorba destičkových částic. To naznačuje i samotný pojem „fylosilikáty“ jako obecný název skupiny minerálů stejného charakteru. Výraz je odvozen od řeckého slova phyllum – list a naráží na společný znak tvorby šupinek/destiček.

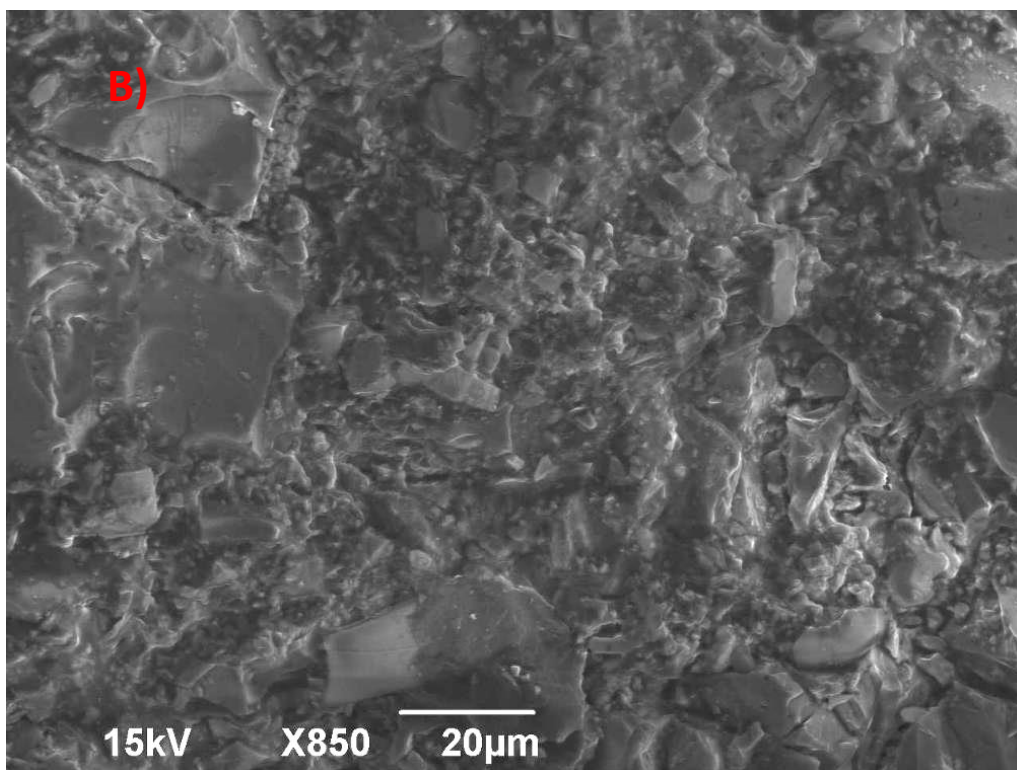
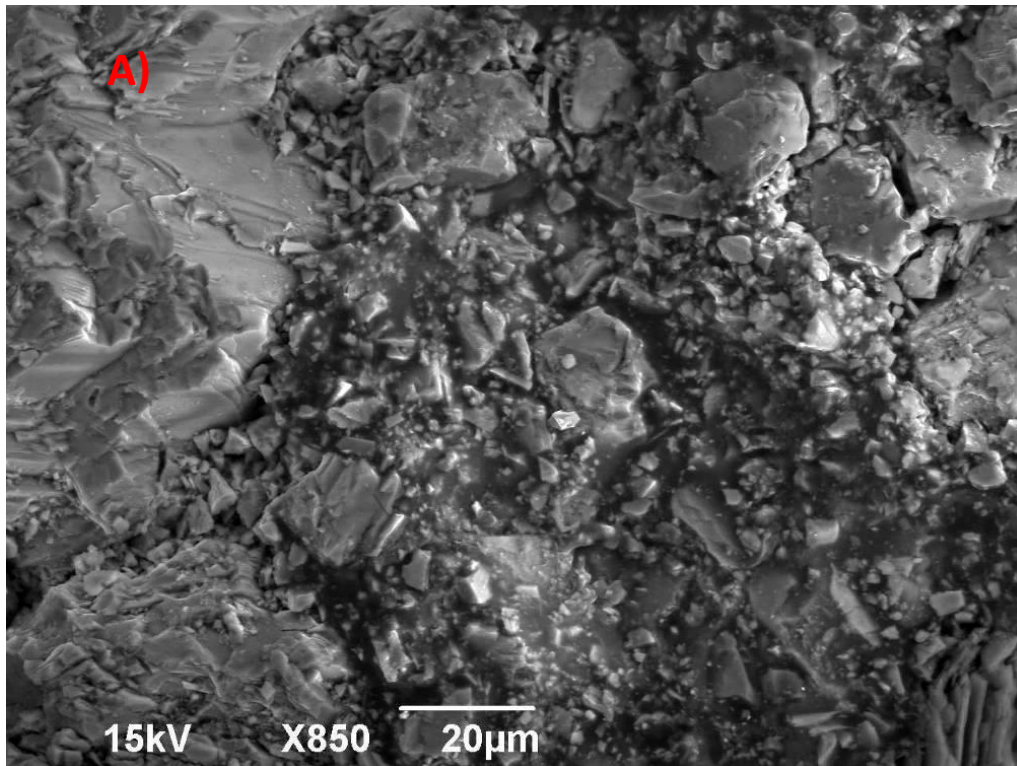
### 3.3. Princip působení fylosilikátů

Problém přítomnosti slídy v hornině je studován především v zemích Skandinávského poloostrova, kde surovinové zdroje kameniva jsou zejména krystalické metamorfní horniny typu ruly, granulity, migmatity, svory a staré magmatické horniny typu žuly. V nich se někdy nachází vysoký podíl slídových minerálů. Klíčovým prvkem je podle hypotézy odlučování měkkých destiček (šupinek) a jejich následná orientace (tzv. foliace) (5), které působí jako kluzné plochy pro posun ostatních zrn kameniva (popřípadě je obalují, jak je zachyceno na obrázku 2, viz (2)).



**Obrázek 2:** Zrno kameniva obalené lupínky biotitu, elektronový mikroskop, sekundární elektrony, převzato z (2)





**Obrázek 3:** Jádrový vývrt z hutněné asfaltové směsi, **a)** kamenivo s **vysokým obsahem biotitu**, patrná lupenitá zrna nedokonale obalená asfaltovým pojivem, **b)** petrograficky odlišný druh kameniva v asfaltové směsi s kompaktní strukturou, zrna jsou mnohem lépe pokryta asfaltovým filmem, elektronový mikroskop, sekundární elektrony, převzato z (2)

Dalším předpokládaným negativním efektem vyvolaným přítomností slídy je vyšší citlivost asfaltových směsí na vodu (7). Destičky odloučené slídy pravděpodobně vykazují v tomto ohledu vyšší sensitivitu na její působení (4), a tak mohou vznikat mikroskopické lokální poruchy, které se dalším mechanickým namáháním začnou šířit asfaltovou směsí. Důvodem může být snížená adheze slídových minerálu k asfaltu a z toho rezultující jejich nedokonalé obalení, viz obrázky 3a, 3b. Ucelený popis mechanismu působení slídy v asfaltových směších není zcela znám ani popsán, mimo jiné proto, že se jedná o velmi komplexní systém.

Bylo vyzorováno, že záleží i na petrografickém složení horniny (doprovodných minerálů). Situaci komplikuje i skutečnost, že **množství slídových minerálů v jednotlivých oblastech konkrétního dobývacího prostoru může značně kolísat**. Dochází k tomu tehdy, když se v těžené stěně lomu narazí na lokální ložisko slídy. V takovém případě koncentrace fylosilikátových částic může podle místa dobývání přechodně prudce vzrůst. Výše uvedené skutečnosti jsou založeny na praktických zkušenostech zhotovitelů v České republice, popřípadě ve Švédsku.

### 3.4. Základní metody identifikace vlastností drobného kameniva a projevy přítomnosti slídy

Identifikace přítomnosti fylosilikátů <sup>Pozn.2</sup> je bez použití fyzikálně-chemických metod velice obtížná. Základní empirické metody, používané k hodnocení vlastností běžného drobného kameniva, jsou definované evropskými harmonizovanými normami. Mezi základní postupy patří provedení síťového rozboru, stanovujícího čáru zrnitosti <sup>Pozn.3</sup>. Ze sofistikovanějších empirických metod se jedná především o stanovení ztužujícího účinku fileru zkouškou delta kroužek a kulička, Rigdenova mezerovitost suchého zhutněného fileru, mezerovitost nezhutněného drobného kameniva (nebo jeho frakcí) a stanovení měrné a objemové hmotnosti fileru a drobného kameniva. Mezi funkční zkoušky je pak možné zařadit stanovení komplexních smykových modulů v oscilačním módu a kríповé zkoušky měřené pomocí dynamického smykového reometru (DSR), které se provádějí na mastixových maltách. Projevy přítomnosti slídy jsou v tomto případě nespécifické. V přírodních materiálech je v přítomnosti doprovodných minerálů velmi obtížné identifikovat slídu na základě anomálií ve vlastnostech, protože dochází pravděpodobně k jisté interakci mezi těmito

---

<sup>Pozn.2</sup> Použité metody identifikace a stanovení jsou platné pro minerály ze skupiny fylosilikátů obecně. V této metodice se ovšem jejich použití primárně vztahuje na stanovení různých druhů slídy a jejich alteračních produktů se zaměřením na kameniva používaná pro výrobu asfaltových směsí.

<sup>Pozn.3</sup> V současnosti se pro velmi jemné filerické materiály stále častěji používá instrumentální technika označovaná jako laserová difrakční granulometrie, která je založena na laserové difrakci suchého/mokrého homogenizovaného vzorku. Tato moderní technika umožňuje získat informace i o distribuci ultra-jemných částic pod základním omezujícím sítem 0,063 mm, což klasickými síťovými nebo hustoměrnými metodami nebylo doposud úplně možné. Podrobnosti jsou uvedeny například v (23).

komponentami. Naproti tomu situace při laboratorním modelování je odlišná. Zvyšování podílu filerických částic referenčního slídového materiálu se projevuje vysokým ztužovacím efektem a nárůstem mezerovitosti zhutněného materiálu.

## 4. Předmět a cíle metodiky

Tato metodika stanovuje postup pro operativní kvalitativní a kvantitativní stanovení přítomnosti především slídových minerálů v drceném kamenivu různých frakcí, které je používáno jako jeden z klíčových surovinových zdrojů zajišťujících potřeby silničního stavitelství (asfaltové a betonové vozovky). Různé variety slídy jsou pro tyto aplikace považovány za potenciálně škodlivé. Proto možnost kvantifikovat přítomnost slídy v hornině různých dobývacích prostorů (kamenolomů) nebo v jejich částech umožňuje rozhodovat s předstihem o potenciální vhodnosti vyráběných materiálů a řídit tak kvalitu vstupního materiálu. Informace shrnuté v metodice usnadňují stavebním firmám orientaci v této dosud opomíjené problematice a zároveň jim nabízí postupy představující nástroj, popřípadě pouhé obecné povědomí, jak identifikovat či korelovat možné příčiny nestandardního reologického chování asfaltových ale i cementobetonových směsí používaných při zhotovení konstrukcí vozovek pozemních komunikací.

Jako nejlepší řešení se pro stanovení přítomnosti slíd v hornině a její kvantifikaci ukázalo kaskádovité použití různých fyzikálních, respektive fyzikálně-chemických technik. Tato metodika proto kombinuje celkem tři základní analytické metody, které se liší svojí instrumentální náročností a operační rychlostí:

- **optická polarizační mikroskopie**,
- **termogravimetrická analýza** – povětšinou spojená s měřením entalpického toku v přístroji DSC (diferenční skenovací kalorimetrie) nebo DTA (diferenční termická analýza),
- **prášková RTG difrakční analýza** – umožňuje přímo určit celkové množství (obsah) slídy s oborem přesnosti, zajišťujícím dostatečnou vypovídací hodnotu stanovení.

Některé jiné potenciálně použitelné techniky, jako je například spektroskopie v blízké infračervené oblasti (NIR), byly vyhodnocovány jen okrajově. Přenosné operativní NIR spektrometry nejsou dostatečně citlivé pro kvalitativní natož kvantitativní stanovení. Možnost stacionární instalace NIR spektrometrie s dostatečnou citlivostí v rámci technologické linky pro okamžité vyhodnocení obsahu minerálů je investičně nesmírně náročná.

## 4.1. Ekonomické aspekty implementace metodiky

Investice do budování a údržby silniční infrastruktury jsou základním pilířem a předpokladem ekonomické úspěšnosti a dalšího rozvoje daného územního celku popřípadě celého státu. Kvalita, rozsah a stav údržby silniční sítě je zároveň jedním z ukazatelů ekonomické výkonnosti společnosti. Drtivá většina investic do této komodity je realizovaná na bázi veřejných prostředků. Vzhledem k celkovému celospolečenskému plošnému rozsahu a k délce servisního života stavebního díla znamená každé zlepšení kvality, vedoucí k prodloužení intervalu oprav nebo celkové obnovy velký národohospodářský přínos v řádu desítek miliónů korun ročně.

Ekonomický přínos metodiky spočívá především v časné selekci materiálových vstupů z proměnlivých zdrojů, které nepravidelně výše uvedené potíže vyvolávají, což vytváří předpoklad pro eliminaci dodatečných investičních nákladů vyplývajících z kompromitované kvality asfaltové vrstvy (zejména nedostatečného hutnění). Z tohoto pohledu může být už jen tato samotná metodika stanovení přítomnosti a obsahu slídových minerálů v kamenivu dalším významným prvkem politiky jakosti českých asfaltových vozovek.

## 4.2. Popis uplatnění metodiky

V rámci výzkumných nebo operativních aktivit představuje tato metodika znalostně-rozhodovací rámec, který dovoluje implementovat optimální, ekonomicky přijatelnou instrumentální techniku pro stanovení přítomnosti slídy ve vybraných frakcích kameniva. Pomocí zvolených metod lze v libovolném časovém horizontu horniny sledovat, zkoumat a především korelovat získané výsledky obsahu slídy s vlastnostmi asfaltových směsí. Metodika vytváří předpoklady pro shromáždění dostatečného množství průkazných dat v případě nestandardního chování asfaltových směsí, které mohou jednoznačně verifikovat nebo vyvrátit hypotézu o vlivu slídových minerálů v kamenivu.

Je prokazatelné, že komerční firmy se s negativními vlivy některých typů drobného kameniva na kvalitu hutnění a trvanlivost setkaly, byť ji nedokázaly jednoznačně přiřadit ke konkrétní příčině. Mnohé společnosti, vyrábějící asfaltové směsi, vylučují na základě empirických zkušeností některé dostupné zdroje kameniva z užívání. Tyto materiály vyvolávají v asfaltových směsích zřetelně nestandardní reologické chování. V určitých případech lze toto drobné kamenivo k výrobě asfaltových směsí využít, ale při nutnosti odloučení filerických podílů, které musí být buď deponovány na skládkách, nebo zpracovány v jiných druzích výrobků. Hodnocení obsahu potenciálně škodlivých minerálů v kamenivu je proto přínosné zejména při výběru materiálových zdrojů, a to v případě slídových minerálů především při vyhodnocování jejich časové proměnlivosti pro jednotlivé dobývací sektory nebo etáže daných kamenolomů.

Metodiku budou využívat zejména organizace provádějící silniční stavby a vlastníci lomů, kteří jejím využitím získávají rozhodovací nástroj, pomocí kterého mohou rozpoznat drobná kameniva nevhodná pro použití do asfaltových směsí (především při proměnlivém složení

horniny), takže je možné uskutečnit preventivní opatření ještě před vstupem do technologického procesu.

### 4.3. Vyjádření k „novosti postupů“

Praxe silničního asfaltového stavitelství a empirické zkušenosti stavebních firem dokládají, že některé druhy drobného drceného kameniva nejsou vhodné k výrobě asfaltových směsí především z důvodů nestandardního reologického chování pokládaných asfaltových směsí. Většinou tyto skutečnosti nejsou spojovány přímo s výskytem slídových minerálů. Tomu nahrává i skutečnost, že problematické jevy se objevují nepravidelně, někdy i při změně dodávek asfaltového pojiva, ale bez zjevných projevů ve výsledcích dostupných klasických nebo funkčních zkoušek jednotlivých komponent asfaltových směsí. Jednou z možností prokázání jednoznačné kauzální souvislosti mezi kvalitou drobného drceného kameniva vstupujícího do výrobního procesu a nežádoucími reologickými projevy při pokládce je kvantifikace množství přítomných slídových minerálů. V tomto ohledu nebyly dosud závazné zkušební postupy v silničním stavitelství kodifikovány. Sama problematika slídových minerálů a jejich vlivu na reologii mastixu dosud stála mimo oblast zájmu odborných výzkumných pracovišť, neboť se jedná o velice komplexní a složitou oblast.

Proto metodika inovativně transponuje některé obecné poznatky či postupy používané v geologických naukách pro potřeby silničního stavitelství a ověřuje podmínky pro kvantitativní stanovení slídových minerálů v kamenivu. Inkorporace výše popsaných fyzikálně analytických metod a postupů umožňuje výzkumným pracovníkům, technologům a manažerům výrobních závodů nově využívat dosud neznámé nástroje pro kontrolu kvality kameniva s možností sběru dat a jejich analytického vyhodnocení. Dodnes jsou možnosti stanovení přítomnosti slídy a jejich potenciální škodlivost, ovlivňující kvalitu kameniva, pro většinu odborných pracovníků neznámé. Proto bude přínosné, že se zvýší povědomí o vlivu slídových minerálů a tomuto technologickému kvalitativnímu aspektu bude věnována dostatečná pozornost (například vyhodnocování přilnavosti asfaltového pojiva ke kamenivu a korelace s množstvím fylosilikátů a četností poruch hutněných vrstev vozovky pozemních komunikací).

Metodika zavádí rozhodovací schéma v situacích, ve kterých je žádoucí věnovat pozornost potenciálnímu vlivu slídových minerálů. Metodika může být aplikována i jako nástroj preselektivní kontroly kvality v parametru obsahu druhů slídy nebo jejich alteračních produktů přímo v lomech. Je třeba zdůraznit, že samotnou aplikaci instrumentálních metod a provádění zkoušek je nutné svěřit specializovaným pracovištím, která disponují dostatečnými odbornými znalostmi a odpovídajícím instrumentálním vybavením.

## 5. Zkušební postup pro stanovení přítomnosti fylosilikátů ve vstupním kamenivu

### 5.1. Všeobecné požadavky na zkoušení

Přípravu vzorku a analýzy lze provádět buď v terénní laboratoři, nebo lze využít služeb specializovaných výzkumných pracovišť. Z praktického hlediska se jeví reálné v laboratorním zařízení lomu operativně provádět jen přípravu vzorku a jeho analýzu pomocí optické polarizační mikroskopie. Teoreticky je snad možné takto provést i termickou analýzu. Je ale prakticky vyloučeno za tímto účelem budovat lokální RTG-difraktoметриcké pracoviště (důvodem je cena přístroje, náročnost na odborné znalosti obsluhy, servisní náklady na udržení provozuschopnosti přístroje atd.). Většina těžebních i průmyslových firem si proto tuto službu objednáva jako subdodávku. Alternativou by mohlo být využití přenosných práškových RTG-difraktoometrů, které však poskytují výrazně méně přesná data.

### 5.2. Zkušební zařízení a software

Základní vybavení potřebné pro celkové stanovení množství fylosilikátů v matečné hornině nebo v jakékoliv frakci kameniva prováděné různými metodami je následující:

#### Příprava vzorku:

- Laboratorní drtič
- Vibrační nebo kulový mlýn
- Laboratorní mlýn (planetový nebo např. McCrone Micronizing Mill)
- Laserový granulometr

#### Optické a termické metody:

- Optický (polarizační) mikroskop pro procházející světlo, včetně osvětlení
- Přístroj pro diferenční termickou analýzu (DTA) nebo diferenční skenovací kalorimetrii (DSC) a termogravimetrii (TG)
- Software pro zpracování termoanalytických dat (DTA/TG)

#### Prášková RTG difrakční analýza:

- RTG-difraktoometr s reflexní Bragg-Brentano parafokusační geometrií
- Software pro zpracování difraktoqramu
- Software a databáze (ICDD PDF 2 nebo PDF 4, ICSD) pro zpracování difrakčních dat

## 5.3. Příprava vzorku

### 5.3.1. Terénní část

Pokud je vzorkování prováděno odběrem matečné horniny přímo z pracovní stěny nebo odstřeleného materiálu, je nutné odebírat vzorky vždy na několika místech (minimálně pěti) dané horninové partie lomu. Místa sběru jsou lokalizována vizuálně a měla by reflektovat geologické poměry a proměnlivost dané lokality. Z každého místa je vhodné získat minimálně 500 g vzorku.

V případě, že se jedná o odběr drobného drceného kameniva nebo jiné frakce z technologických systémů lomu (drtící linky a zásobníky), je odběr prováděn v časovém odstupu cca 60 minut minimálně dvakrát. V případě vzorkování při odběru ze sil je vhodné průměrovat alespoň dvě místa sila.

### 5.3.2. Laboratorní část

Vzorky odebrané podle postupu uvedeného v kapitole 5.3.1 jsou pomocí laboratorního drtiče rozdrceny na frakci cca 4/8 mm.

Rozdrcené vzorky jsou následně zhomogenizovány opakovaným přesypáním nadrceného materiálu. Laboratorní vzorek o hmotnosti cca 100 g je ze zhomogenizovaného materiálu odebrán kvartací.

Vykvartovaný vzorek je pomocí laboratorního mlýna (vibračního, kulového) pomlet na jemnost pod 90  $\mu\text{m}$  (vzorek nelze upravovat odstraněním hrubší frakce síťováním). Délku mletí pro daný horninový druh a mlecí technologii je třeba otestovat experimentálně. Ověření granulometrie lze provést např. pomocí laserového granulometru (možno využít externího pracoviště), síťových analýz nebo mikroskopicky. Vzorek pro mikroskopické metody, pracující s mikrometrickými výbrusy (tenký plátek vybroušený z celistvé horniny), je vybírán jako nejvíce reprezentativní vzorek přímo z kusů horniny v průběhu drcení na frakci 4/8 mm. Subjektivní výběr s sebou nese v tomto případě riziko nižší reprezentativnosti.

## 5.4. Zkušební postup

Na vzorcích kameniva, připravených podle kapitoly 5.3, se stanoví jejich mineralogické složení s důrazem na určení přítomnosti a obsahu fylosilikátů. Použije se soubor tří zkušebních postupů, specifikovaný v kapitole 4, přičemž laboratorní postup stanovení je uveden v kapitole 5.6 a podrobnosti o jednotlivých metodách jsou uvedeny v kapitole 6 včetně příkladů vyhodnocení. Výsledkem je petrografické složení daného vzorku kameniva, přičemž množství jednotlivých minerálů, obsažených ve vzorku, je udáno v hmotnostních procentech (viz příklady pro vybrané lomy uvedené v Příloze 2).

## 5.5. Četnost provádění zkoušek

Pokud:

- existuje podezření na potenciálně nevhodné mineralogické složení kameniva používaného pro výrobu asfaltových směsí (např. vysoký obsah fylosilikátů) nebo

- se v minulosti vyskytly problémy při hutnění vrstvy asfaltové směsi (uvedené v kapitole 3.1), které by mohly být spojeny s nevhodným chováním použitého kameniva,

je vhodné minimálně jednou ročně stanovit mineralogické složení tohoto kameniva s důrazem na určení přítomnosti a obsahu fylosilikátů podle kapitoly 5.4. této metodiky. Toto stanovení zajistí buď lom, nebo obalovna, která dané kamenivo používá pro výrobu asfaltových směsí. Vytvoří se tak základní statistická řada výsledků, která v případě následných reologických problémů, vzniklých při hutnění vrstvy asfaltové směsi, umožňuje porovnat výsledky s aktuálním mineralogickým rozbohem. Přitom je možné zhodnotit rozdíly v procentuálním zastoupení jednotlivých minerálů, zejména fylosilikátů. Při nalezení značných rozdílů v mineralogickém složení oproti každoročně zjišťovaným mineralogickým rozborům je možné předpokládat, že problémy způsobené při zhutňování vrstvy asfaltové směsi mohou být způsobeny výkyvy ve vlastnostech použitého kameniva.

## 5.6. Rozhodovací matice – postup při výběru vhodných metod

Následující postup popisuje rozhodovací kroky, které je vhodné provést **v případě potřeby stanovení výskytu slídových minerálů v kamenivu různých frakcí nebo výchozích hornin používaných při výrobě asfaltových směsí.**

Tyto procesy můžeme rozdělit na dva základní okruhy:

- a) Hledáme důkaz o přítomnosti slídových minerálů (fylosilikátů) v kamenivu/hornině.
- b) Hledáme optimální ekonomicky přiměřenou metodu kvalitativně-quantitativní kontroly potenciálně proměnlivého obsahu slídových minerálů.

Základní schéma rozhodovacích kroků, jakou optimalizovanou variantu zvolit, je graficky uvedeno v diagramech na obrázcích 4 a 5. O rámcových podmínkách vzorkování, přípravy vzorků a přístrojového vybavení pojednávají kapitoly 5.1 až 5.5 a platí obecně pro oba uvedené základní okruhy a dále již nejsou podrobně rozváděny.

### Ad a) **Ověření přítomnosti slídových podílů v hornině**

Taková potřeba se vynořuje ad hoc v případech, pokud chceme orientačně prověřit nový zdroj kameniva nebo při náhlé změně parametrů stávajících surovinových zdrojů a neobvyklých reologických problémech při pokládce a hutnění či v případě nevyhovující přilnavosti, vedoucí k vyšší četnosti poruch. Většinou se jedná o kvalitativní stanovení s odhadem prahového množství zájmového minerálu (zejm. fylosilikátů), které může být již potenciálně škodlivé pro vlastnosti vyráběných asfaltových směsí, viz diagram na obrázku 4.

Tato rozhodnutí probíhají většinou v binárním módu ano/ne, a za předpokladu, že chceme zkontrolovat větší množství vzorků z daného lomu. Prvotní přímé nasazení práškové RTG difrakce (PXRD) je v těchto případech často finančně a časově náročné.



Doporučené jednotlivé hlavní body:

- Použití optické polarizační mikroskopie na práškových vzorcích, která identifikuje a naznačí množství biotitu a jeho alteračního produktu chloritu. Odborně dobře zajištěná pracoviště jsou schopna identifikovat i přítomnost muskovitu.
- V případě podezření na přítomnost muskovitové formy slídy uvážit využití termogravimetrické metody.
- Pomocí obou metod se pouze odhaduje prahově významné množství slídy a jejich druhů.
- V případě potřeby přesného stanovení jsou selektované vzorky na základě předchozích metod podrobeny práškové RTG difrakční analýze a potvrzeny optickou polarizační mikroskopií na mikrometrických výbrusech.

#### Ad b) **Kvantitativně kvalitativní kontrola množství slídy v hornině**

Doporučené jednotlivé hlavní body:

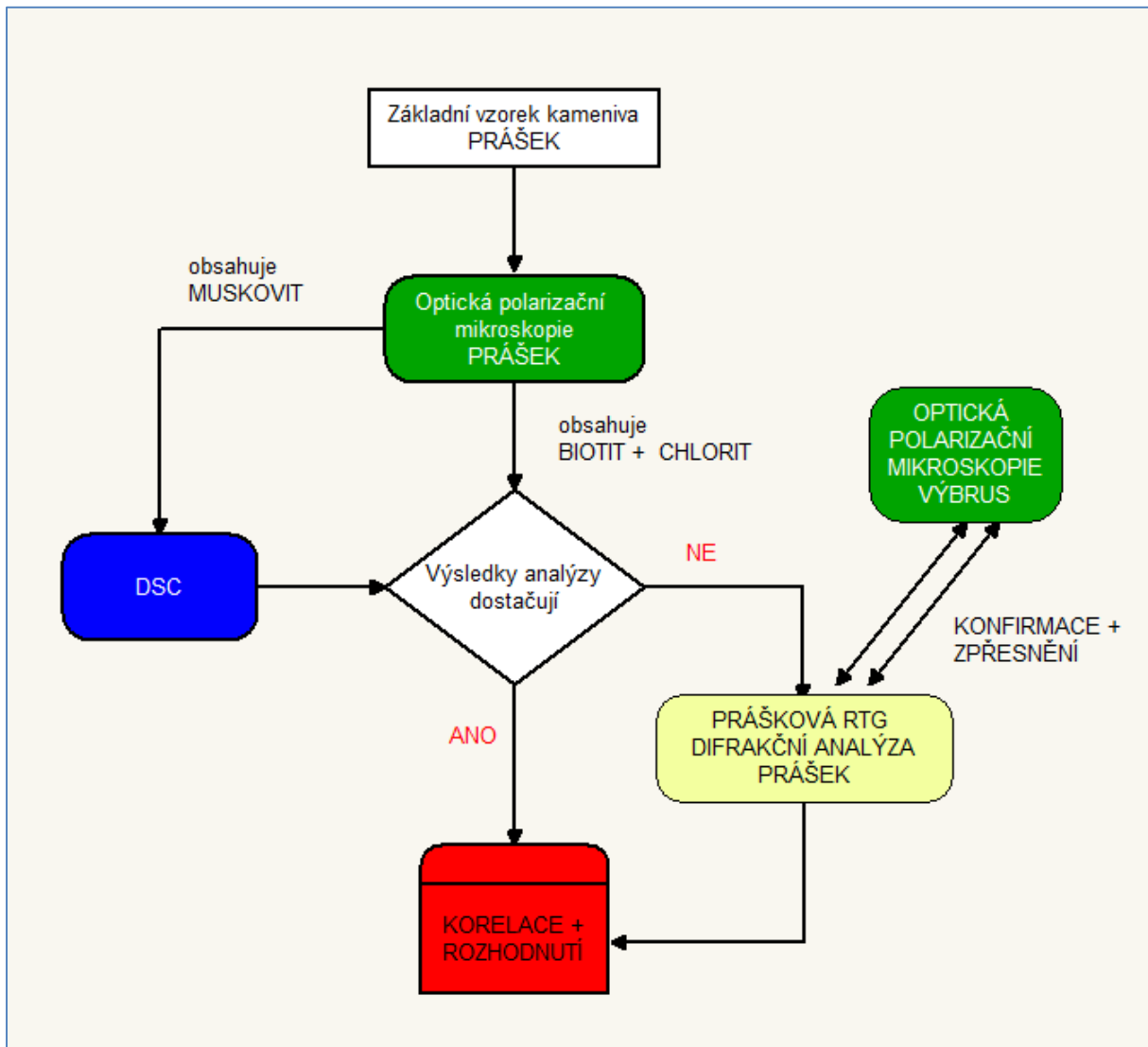
Tento postup popisuje případ, kdy chceme dlouhodoběji sledovat výskyt slídových minerálů v kamenivu. V operativním systematickém použití při výrobě asfaltových směsí se jedná především o frakci kameniva 0/4 mm, kameniva 0/2 mm a vratného fileru (vzniklého odloučením jemných částic během sušení kameniva). Tyto druhy kameniva způsobují v asfaltové směsi největší problémy – často stačí vyměnit/nahradit pouze tyto frakce a reologické problémy vedoucí k nedokonalému zpracování směsi ustoupí. Operační kontrola v lomech se může provádět na kamenivu jakéhokoliv nominálního zrna.

Doporučené jednotlivé hlavní body:

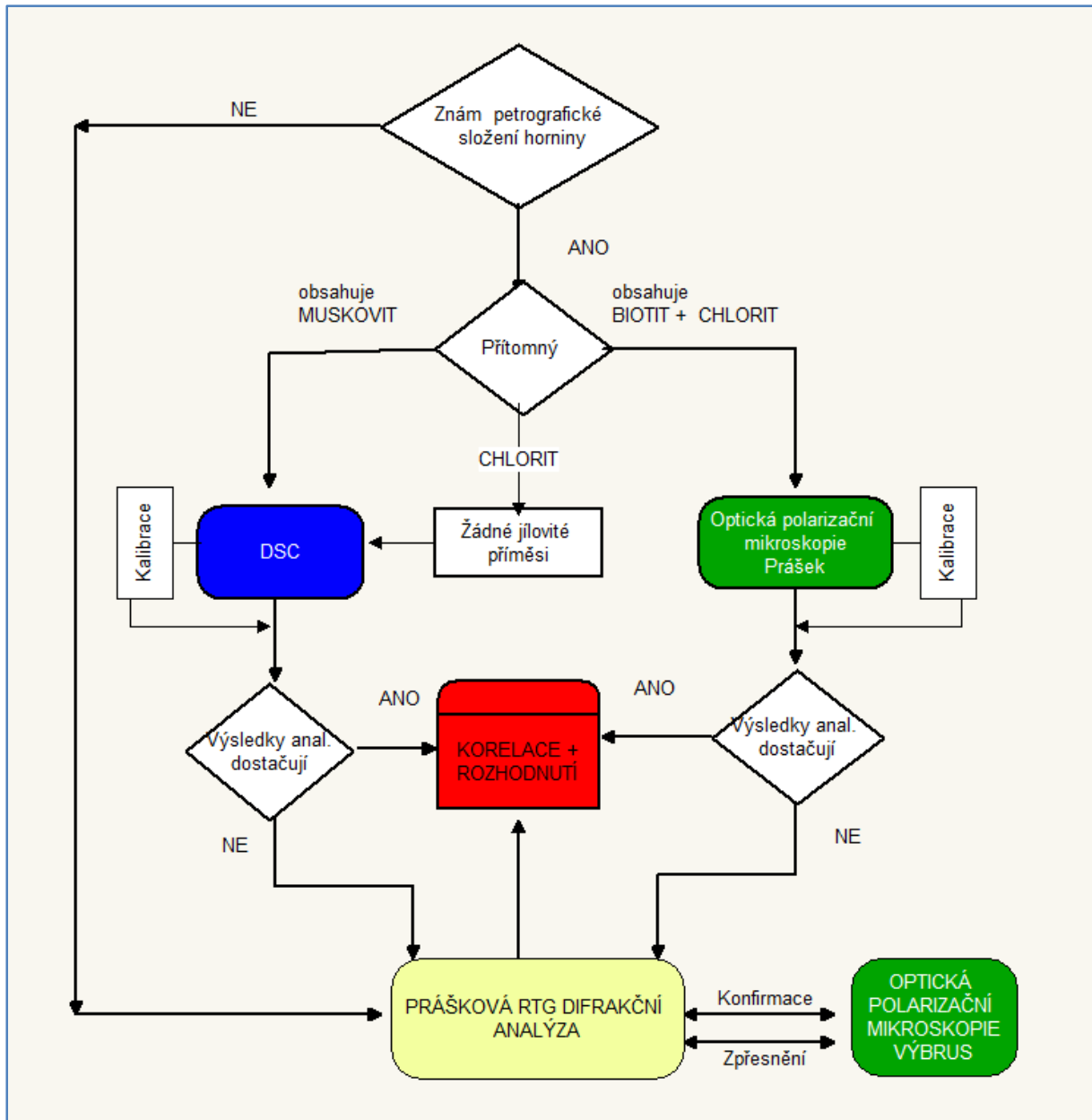
- Provedení základního screeningu složení pomocí práškové RTG difrakce (PXRD) a určení průměrného zastoupení (a jeho proměnlivosti) jednotlivých minerálů v hornině. Tak lze zjistit základní rámec petrografického složení, popřípadě jeho variability.
- Pokud je zájmovým minerálem biotit a chlorit, lze použít optickou polarizační mikroskopii, pro kterou jsou vytvořeny kalibrační křivky četnosti výskytu těchto prvků. Je nutné opět zdůraznit, že se vždy bude jednat pouze o přibližný odhad souhrnného množství biotitu a chloritu.
- Pokud je zájmovým minerálem muskovit (v určitých případech i chlorit), lze využít termogravimetrické metody. Pro přesný výpočet je třeba provést chemickou analýzu, která určí sumární vzorec daného lokálního druhu slídy. Pro zpřesnění je vhodná rovněž kalibrace separované slídy dané lokality.

Je nutné zdůraznit, že uvedené postupy neslouží k diskriminaci jednotlivých zdrojů kameniva, ale pouze ke stanovení obsahu jednotlivých druhů slídy v hornině. Dosavadní výzkum v laboratoři zřetelně naznačuje, že vztah slídových minerálů k manifestaci projevů problémového reologického chování může být komplikovanější. Některé druhy hornin s průměrnou koncentrací slídy mohou svým složením pravděpodobně kompenzovat

negativní vliv těchto potenciálně problémových minerálů. Tato skutečnost je v současnosti předmětem intenzivního výzkumu.



**Obrázek 4:** Schéma rozhodovacího postupu při výběru vhodné metody – základní identifikace (zjištění **přítomnosti** slídových minerálů)



**Obrázek 5:** Schéma rozhodovacího postupu při výběru vhodné metody – kvantitativní analýza (zjištění **množství** slídových minerálů)

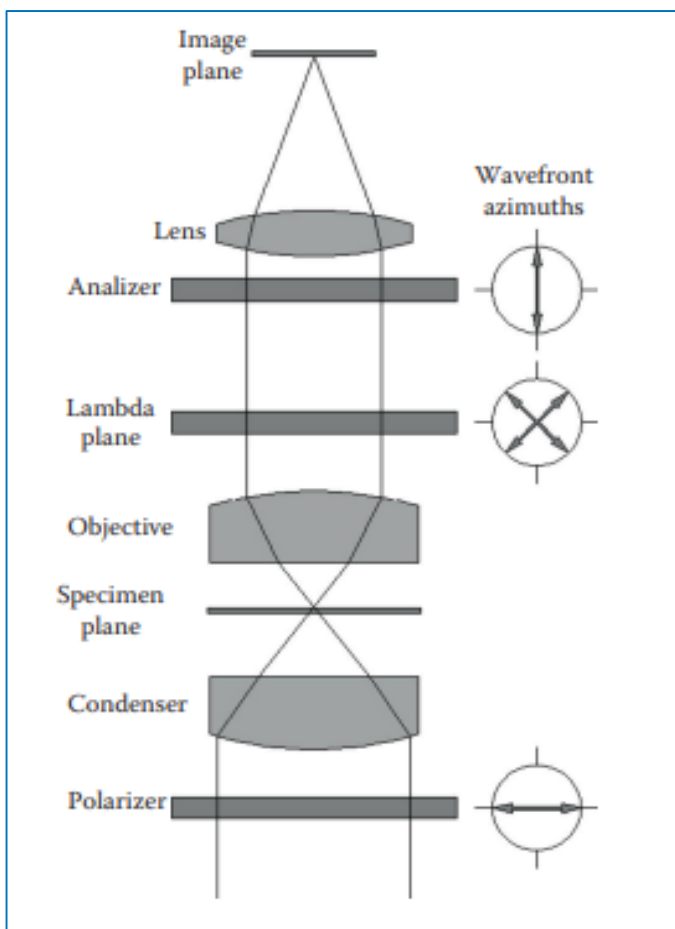
## 6. Podrobné principy a postupy jednotlivých metod

V této kapitole jsou představeny základní fyzikální principy jednotlivých metod a zejména uvedeny podrobnosti k těmto metodám a doplňující informace, které mají napomoci specializovaným pracovištím ke správnému vyhodnocení přítomnosti resp. množství vybraných minerálů v kamenivu používaném pro výrobu asfaltových směsí, se zaměřením na obsah fylosilikátů. Pro snadnější porozumění problematice jsou zde uvedeny i příklady vyhodnocení složení vybraných vzorků kameniva.

### 6.1. Optická polarizační mikroskopie

#### 6.1.1. Základní popis a fyzikální principy optické polarizační mikroskopie

Optická polarizační mikroskopie, která se dnes používá především v mineralogii, petrografii a jiných materiálových vědách (8), (9), umožňuje velmi dobře odlišit minerály, které se ve viditelném spektru projevují rozdílnými optickými vlastnostmi, např. tzv. dvojlomem (různé indexy lomu v různých směrech). Tento efekt vyplývá z elektromagnetické podstaty světla a anizotropních vlastností materiálu. Vektor elektrické intenzity světla (elektromagnetického záření) kmitá kolmo na směr šíření paprsku a to ve všech směrech. Některé vzorky propouští tento vektor jen v určité rovině, a proto mluvíme o polarizaci světelného paprsku. Pokud do klasického mikroskopu vsadíme před a za opticky aktivní vzorek dva rovněž opticky aktivní hranoly (polarizátor + analyzátor), dokážeme při správném nastavení na analyzátoru zachytit obecně elipticky polarizované světlo a tedy optický obraz dvojlomného (anizotropního minerálu), viz obrázek 6. Opticky izotropní materiály se jeví černě. Využití tohoto principu umožňuje zobrazit částičky slídy. Pozorování se provádí na práškových vzorcích nebo na mikrometrických výbrusech.



Obrázek 6: Schéma polarizačního mikroskopu, převzato z (20)

Nejpřesnější mikroskopické stanovení se provádí pomocí planimetrické analýzy tzv. mikroskopickou bodovou integrací. Ke stolku mikroskopu je připojeno posuvné zařízení s dálkovým ovládním, které umožňuje zároveň posun i registraci pozorovaných fází. Na základě statistického zhodnocení je uváděno, že pro získání správného výsledku je nezbytné registrovat minimálně 2000 bodů bez mezer mezi zrny. Po zácvičení lze analýzu jednoho vzorku provést v čase do šedesáti minut.

Pro získání relativně správných výsledků, zejména při srovnávání vzorků navzájem, se osvědčuje i počítání zastoupení slíd v jednotlivých segmentech mřížky okuláru (je třeba použít okulár s vyrytou mřížkou) nebo prostý odhad na základě prověření co největší plochy preparátu. Analýzu obrazu v tomto případě obecně použít nelze. Je možné ji aplikovat pouze u těch hornin, kde se slídy od zbytku materiálu dostatečně odlišují v jejich optických vlastnostech.

Získané výsledky jsou v objemových procentech. Vzhledem k tomu, že slídy tvoří lupínky, může docházet k nadhodnocení jejich obsahu. Výhodou výše uvedeného postupu je, že nevyžaduje speciální vzdělání ani praxi. Po krátkém zaškolení jej může vykonávat jakýkoliv svědomitý a pečlivý pracovník.

### 6.1.2. Lineárně a příčně polarizované světlo – vysvětlení pojmů

#### Polarizace světla

**Nepolarizovaný světelný paprsek kmitá svým elektrickým vektorem v nekonečném množství rovin, které lze proložit směrem jeho šíření. Polarizovaný světelný paprsek kmitá pouze v jedné rovině.** Polarizaci světla lze dosáhnout několika způsoby, v mikroskopii se využívá **polarizace dvojlomem**: Nepolarizovaný světelný paprsek, dopadající na polarizátor mikroskopu, se rozdělí na svazek řádný a mimořádný, **jejichž roviny kmitu jsou navzájem kolmé**. Jako polarizační filtr v polarizátoru se používá v tomto případě tzv. nikol, což byl dříve do správného úhlu vybroušený opticky anizotropní islandský kalcit, který je rozříznut a slepen kanadským balzámem <sup>Pozn.4</sup>. Řádný a mimořádný paprsek mají různé rychlosti (tj. prostředí má pro ně jiný index lomu), což při správném výbrusu umožňuje, aby byl řádný paprsek na vneseném rozhraní odkloněn. Na výbrusový preparát tedy dopadá pouze polarizovaný svazek mimořádný. Jeho průchod vzorkem je determinován optickými vlastnostmi prostředí.

Existují dvě možnosti:

- **Opticky izotropním prostředím** v preparátu (látky amorfni a krystalová soustava kubická) projde polarizovaný paprsek beze změny roviny kmitu. Pokud je zasunut analyzátor („polarizační filtr“ v části mikroskopu nad preparátem), paprsek jím neprojde, protože rovina kmitu světla, kterou analyzátor propouští, je kolmá na rovinu kmitu světla polarizátoru.

---

**Pozn.4** Dnes se jedná o syntetické polarizační fólie, tzv. polaroid/polarizační filtry.

- **V opticky anizotropním prostředí** (všechny krystalové soustavy kromě kubické) se mimořádný paprsek opět rozdělí na dva paprsky s navzájem kolmými rovinami kmitu. Použitím analyzátoru vznikají interferenční barvy.

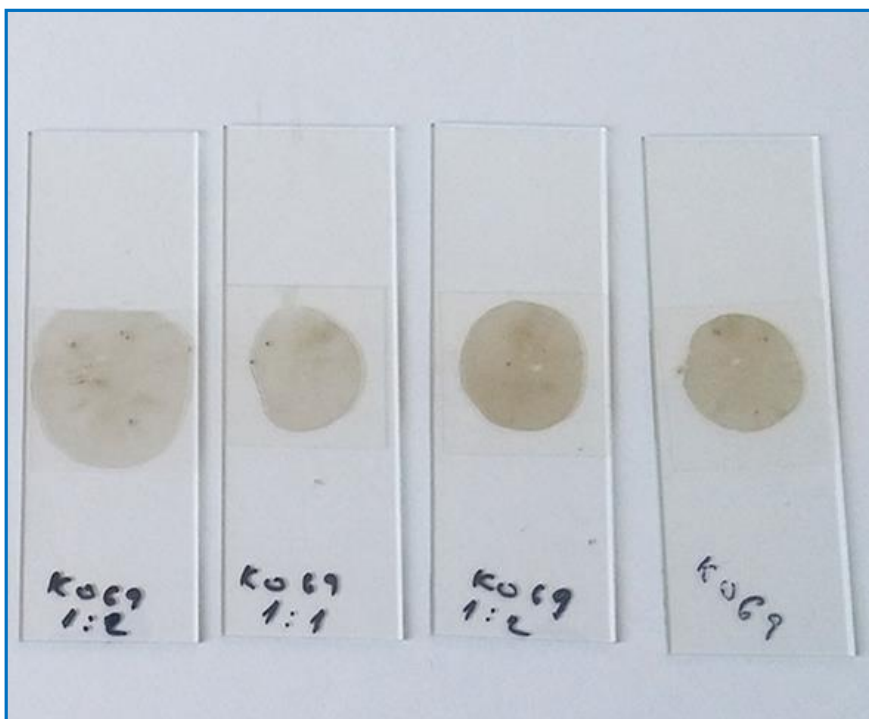
Pozorování pouze s polarizátorem se nazývá pozorování v **lineárně polarizovaném světle** (plain polarized light, **PPL**). Jak je uvedeno výše, průchodem PPL svazku analyzovaným vzorkem může dojít v důsledku optické aktivity samotného vzorku nebo jeho částí k dalšímu ovlivnění a změnám úhlu polarizace části procházejícího paprsku (rozptyl, dvojlom, interference atd.). Pokud je kromě polarizátoru použit i analyzátor (polaroid/polarizační filtr umístěný za vzorkem), pak můžeme studovat vzorek v **příčně polarizovaném světle** (crossed polarized light, **XPL**), tedy ve světle s dále pozměněnou rovinou polarizace.

V **PPL** lze pozorovat např. barvu, pleochroismus (změna barvy při různé orientaci minerálu), reliéf, štěpnost a uzavřeniny. V **XPL** jsou studovány především interferenční barvy, tedy výška dvojlomu. Po průchodu opticky aktivním vzorkem nebo jeho částí dochází k rozdělení polarizovaného paprsku na řádný a mimořádný, které spolu interferují. Dle jejich vzájemného zpoždění pak při použití analyzátoru pozorujeme interferenční barvy, které jsou odrazem dvojlomu daného minerálu. Dále lze studovat i tzv. zhasínání, které nastává, když je optická osa minerálu orientována paralelně s rovinou kmitu polarizovaného světla.

### 6.1.3. Příprava vzorku

Analýza se provádí na práškovém vzorku o granulometrii pod 90  $\mu\text{m}$ , jenž je dále rozdrčen tak, aby se velikost zrn pohybovala kolem 30  $\mu\text{m}$ . Za tímto účelem lze použít laboratorní mlýny, většinou však postačí i třecí miska. Samotná příprava mikroskopického práškového preparátu je na rozdíl od alternativní techniky mikrometrických výbrusů velice jednoduchá. Takto připravený práškový preparát (ultra jemná filerická zrna) se nejprve rozetře na podložním skle v imerzní kapalině (v tomto případě glycerol). Takto vzniklá suspenze se mírným tlakem zamáčkne horním krycím sklíčkem. Příklady práškových preparátů pro mikroskopické studium jsou názorně zaznamenány v obrázku 7.

Použití práškových vzorků je spojeno se dvěma základními výhodami. Jednak je to operativnost přípravy, jejíž doba se pohybuje v řádu jednotek minut a jednak možnost analýzy relativně reprezentativního vzorku, který unifikuje odběry vzorků vyššího řádu (frakcí). Naproti tomu, alternativní technika založená na zhotovení ultratenkého výbrusu preparovaného z jednoho kusu horniny reprezentuje sice preciznější stanovení jednotlivých minerálů, ale to je vyváženo extrémní cenovou a časovou náročností přípravy vzorku. Příprava použitelného preparátu pro optickou mikroskopii v tomto případě znamená zhotovení precizního paralelně unifikovaného výbrusu v tloušťce 30  $\mu\text{m}$ , která optimalizuje vlastnosti minerálů pro pozorování v procházejícím světle. V některých případech má nezanedbatelný vliv na výsledek i skutečnost, že analýza polarizačním mikroskopem na výbrusu se vztahuje pouze k jednomu bodovému místu v hornině (zrnu kameniva).



**Obrázek 7:** Mikroskopické práškové preparáty připravené pro studium v procházejícím polarizovaném světle

Jednotlivé adjustované práškové preparáty byly pro účely této metodiky studovány v procházejícím světle pomocí polarizačního mikroskopu Olympus BX 51, který je k dispozici na Ústavu geologických věd Masarykovy univerzity. Mikrofotodokumentace byla zaznamenávána digitálním fotoaparátem Canon EOS 40D.

#### 6.1.4. Projevy přítomnosti fylosilikátů v optické polarizační mikroskopii

Základním znakem přítomnosti fylosilikátů v mikroskopickém preparátu je zachování lupínkovitého habitu (vzhledu) i v práškové drti, což je dáno bazální (vrstevnatou) odlučitelností tohoto typu minerálů. Z fylosilikátů je nejnáze rozlišitelný biotit a dále ve většině případů chlorit. Typický příklad mikrofotodokumentace projevů biotitu v polarizačním mikroskopu zobrazené v lineárně polarizovaném světle (PPL) je uveden na obrázku 9. Po absolvování speciálního tréninku pod vedením zkušeného odborníka lze poměrně spolehlivě stanovit i zástupce světlých slíd – muskovit. Toto stanovení již není triviální a je třeba vyhodnotit komplexně několik znaků:

1. V prášku je biotit i chlorit přítomen v podobě lupínků až lišt (řezy lupínky). Biotit je (v lineárně polarizovaném světle – PPL) hnědý, rezavě hnědý až olivově hnědý, chlorit je většinou zelený, při nízkém obsahu železa může být až čirý.
2. Vlivem relativně nízkého indexu lomu tyto minerály vzhledem k imerzní kapalině (glycerolu) nemají výrazně vystupující reliéf (v PPL); na rozdíl od jiných běžných barevných minerálů, amfibolů a pyroxenů.

3. Interferenční barvy nebazálních řezů (ne v ploše lupínků) biotitu vlivem středního dvojlomu ( $D = 0,041 - 0,071$ ) dosahují v Michel – Lévyho diagramu <sup>Pozn.5</sup> III. až IV. řádu (jsou „pestré“). Interferenční barvy chloritu jsou naopak nízké, šedé nebo anomálně hnědé nebo levandulově modré. Pozorování se provádí v příčně polarizovaném světle (XPL).
4. Relativně snadné je i optické stanovení přítomnosti světlé slídy, nejčastěji reprezentované muskovitem (dioktaedrické uspořádání vrstev), která rovněž tvoří destičkovité šupinky. Pro méně zkušeného operátora však může být komplikací fakt, že muskovitové lupínky jsou na rozdíl od biotitu a chloritu v lineárně polarizovaném světle čiré a mají nízký index lomu. Teoreticky je lze v PPL splést s běžnými čirými minerály s nízkým indexem lomu – křemenem a živcem. Na rozdíl od těchto minerálů však muskovit, stejně jako biotit, má střední dvojlom. Po zkřížení nikolů (XPL) tedy vykazuje pestré interferenční barvy III. – IV. řádu. Křemen a živce vykazují nízký dvojlom a při správné tloušťce preparátu, respektive velikosti zrn, šedé interferenční barvy. (**UPOZORNĚNÍ:** při větší tloušťce mohou tyto být žluté, oranžové až modré. **Je proto nutné dbát na dodržení přesné 30  $\mu\text{m}$  mocnosti preparátu**). Po odborném zácviu by ani identifikace světlých slíd neměla operátorovi činit potíže. Přesto nejspolehlivější identifikace přítomnosti muskovitu v hornině představuje termická analýza.

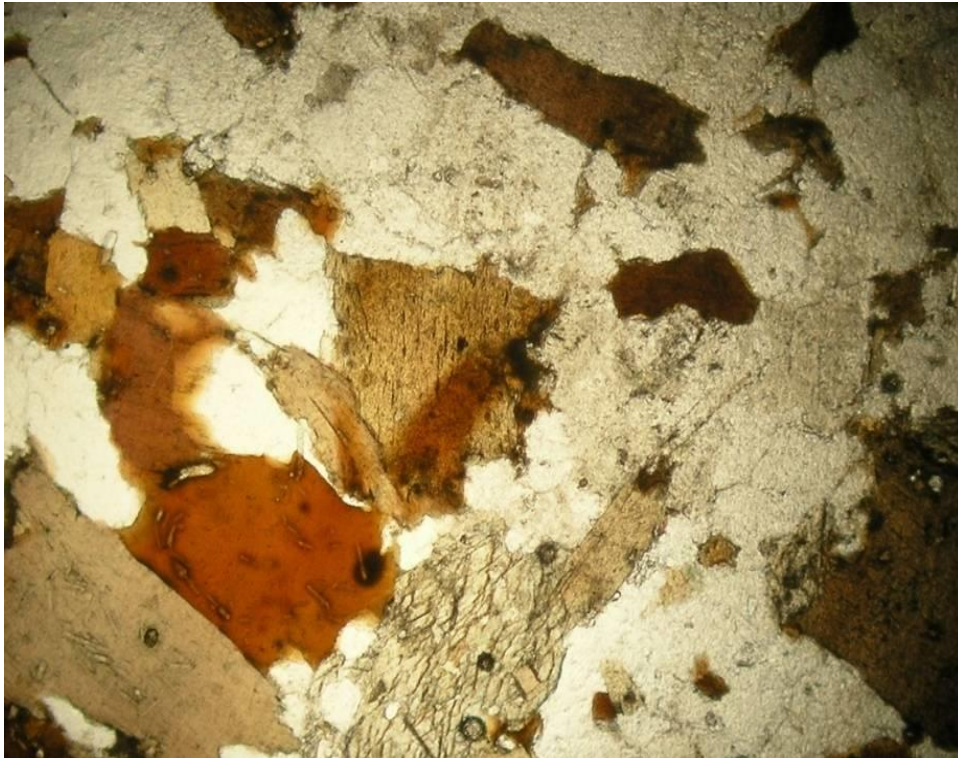
#### 6.1.5. Příklady výsledků optické polarizační mikroskopie

Jako příklad použití optické polarizační mikroskopie jsou uvedeny mikrofotografie z analýzy vzorku s materiálovým číslem K069/17, který představuje nadrcené klastry ložiskového biotitu z lokality Pohled a vzorek K012/17, což je granitový vzorek z lokality Bílý Kámen u Jihlavy. Výsledky pro oba materiály jsou uvedeny na obrázku 9 a 10. Vlevo je obrazový záznam pro lineárně polarizované světlo (PPL) a vpravo pro příčně polarizované světlo (XPL). Výchozí vzorky samotné obsahují přirozeně i křemen a živce. Oba tyto minerály (skupiny minerálů) jsou v PPL čiré a mají nízký dvojlom, takže v XPL jsou převážně šedé. Minoritně jsou zde přítomna zrna amfibolů.

---

**Pozn.5** Jako diagram Michel-Lévy se označuje barevné schéma interferenčních barev, které se objevují v závislosti na dvojlomnosti (birefringence) a interferenci při průchodu polarizovaného světla destičkovým vzorkem daného minerálu. Bližší informace lze nalézt v (3).



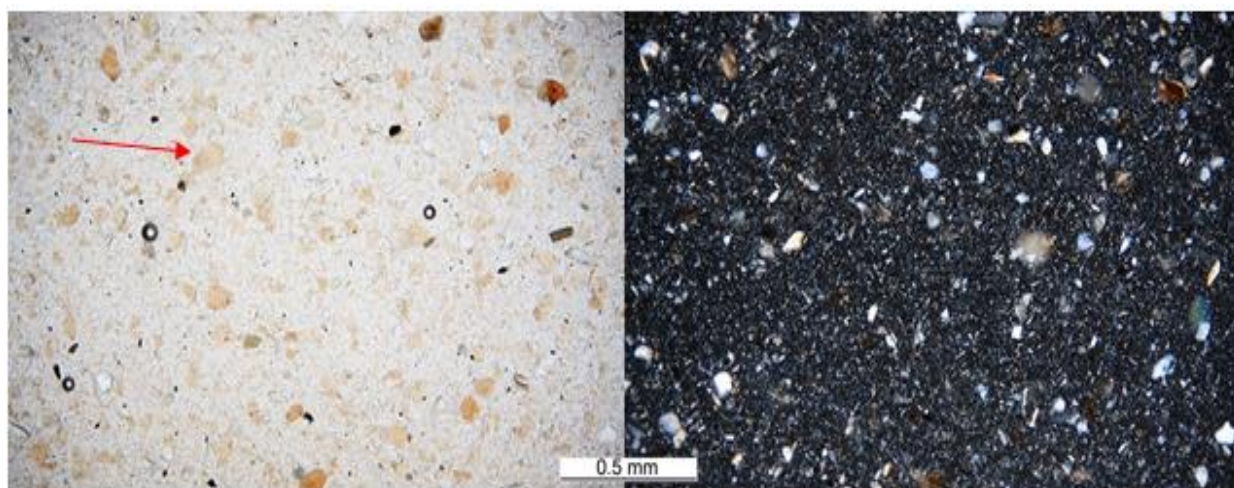


**Obrázek 8:** Mikrofotodokumentace z polarizačního mikroskopu – lom Jistec, hnědé útvary – zrna biotitu, převzato z (2), délka delší strany obrázku 2 mm, PPL

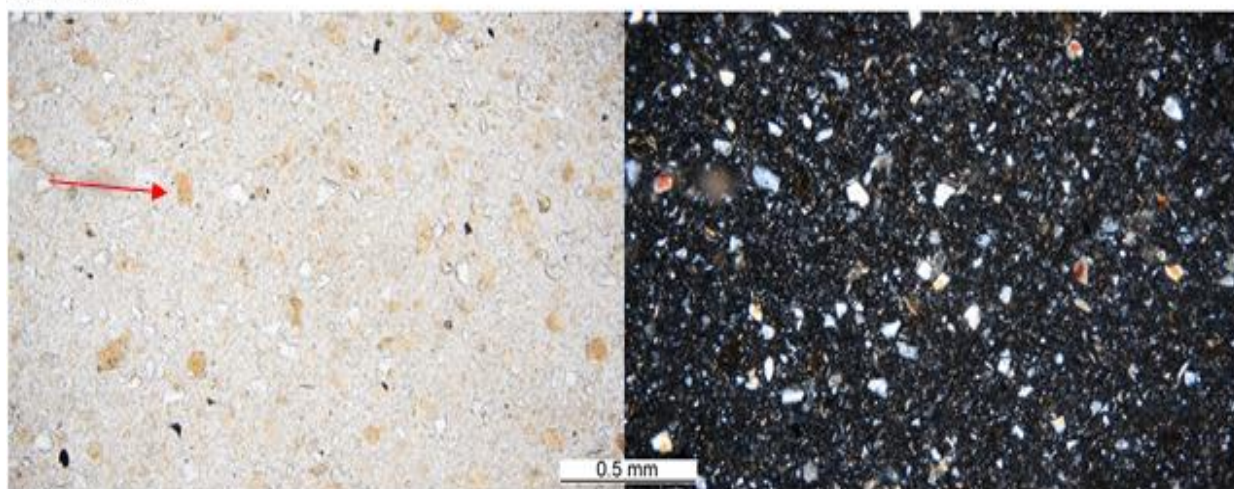
Vzorek referenčního biotitu z lomu Pohled (K069/17) obsahuje podle rentgenové difrakční analýzy cca 53 % biotitu, který je doprovázen 10,6 % chloritu. Zbytek tvoří fáze alkalických živců (sodno-draselné živce), plagioklasy (sodno-vápenaté živce) a křemene. Biotit se na obrázcích v lineárně polarizovaném světle PPL projevuje při správné bazální orientaci hnědým zbarvením, tj. destičky jsou **orientovány paralelně s rovinou podložního sklíčka jako světle hnědé** nepravidelně ohraničené až pravidelnější šestiúhelníkové útvary. Ostatní viditelné morfologické formy identifikovatelné v původním vzorku jsou tvořeny křemenem a živcem (viz obrázek 9a). **Demonstrace projevů klesající koncentrace biotitu je simulována přidavkem čistého křemene v přirozených koncentračních poměrech** (viz obrázek 9b a 9c). Rozdíl v koncentraci biotitu (v PPL nastavení hnědých lupínků v bazálních až lišt v nebazálních řezech) je zde jasně zřetelný <sup>Pozn.6</sup>.

---

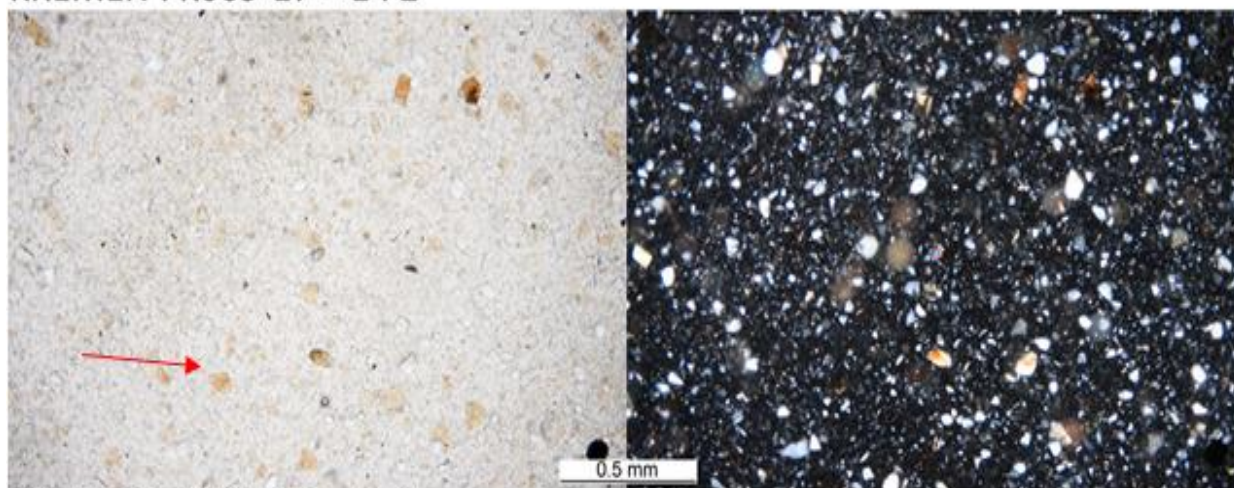
**Pozn.6** Je třeba si uvědomit, že orientace lupínků slíd je ze své podstaty náhodná a proto je počet destiček v požadované orientaci statisticky determinovaný. Přesto je pokles jejich četnosti na obrázku s klesající koncentrací biotitu zřejmá.



K069-17

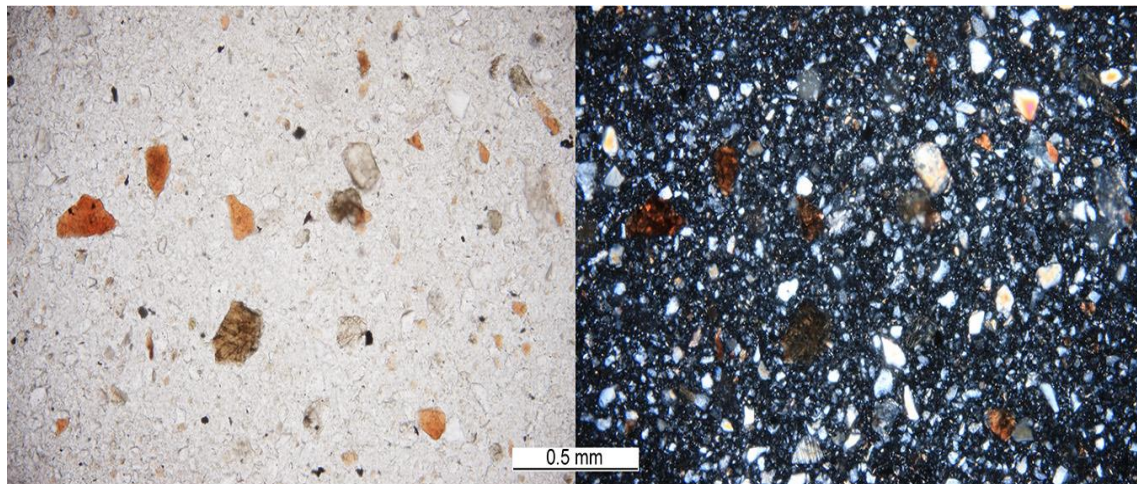


KŘEMEN : K069-17 = 1 : 2

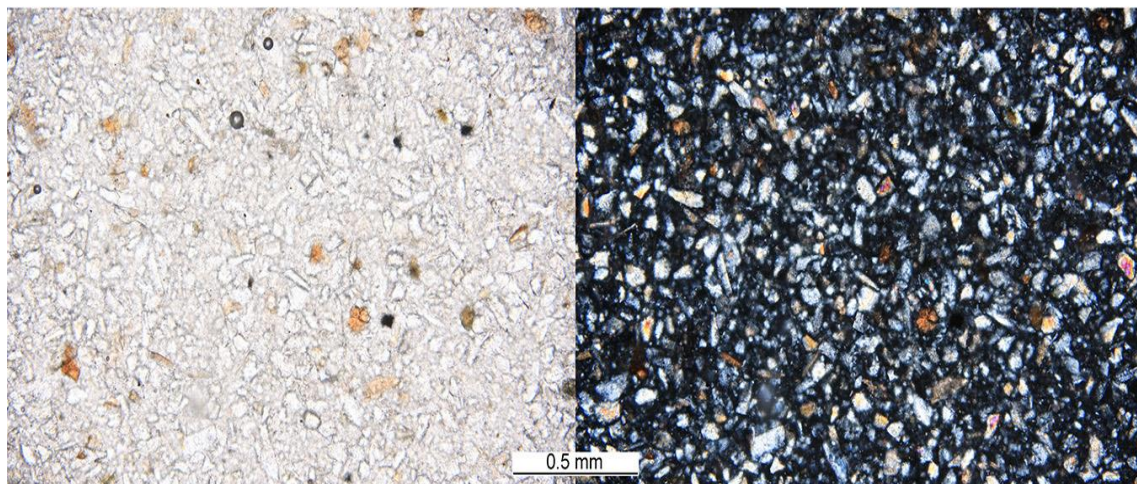


KŘEMEN : K069-17 = 2 : 1

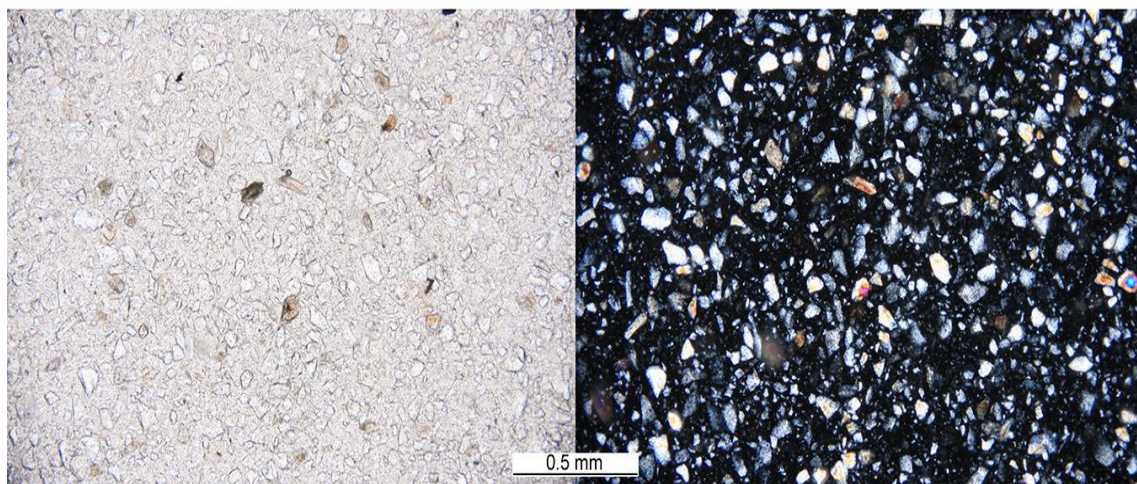
**Obrázek 9a,b,c:** Mikrofotodokumentace vzorku K069/17 a tohoto vzorku ve směsích s křemenem; fotografie vlevo – PPL (lineárně polarizované světlo), vpravo – XPL (příčně polarizované světlo); šipka označuje lupínky biotitu



BÍLÝ KÁMEN



KŘEMEN : BÍLÝ KÁMEN = 1 : 2



KŘEMEN : BÍLÝ KÁMEN = 2 : 1

**Obrázek 10a,b,c:** Mikrofotodokumentace směsí kameniva Bílý Kámen a křemene (vzorek K012/17); fotografie vlevo – PPL, vpravo – XPL

Vzorek K012/17 (Bílý Kámen) vykazuje typickou charakteristiku přítomnosti biotitu v hornině. Z hlediska složení obsahuje vzorek cca 4,9 % biotitu a 5,6 % chloritu. Chlorit zde vznikl převážně přeměnou biotitu, proto zachovává jeho habitus. Tyto dva minerály jsou ale doprovázeny i dioktaedrickou formou slídy – muskovitem v dosti vysoké objemové koncentraci, která činí cca 11,5 %. Muskovit je metodou optické polarizační mikroskopie z výše uvedených důvodů pro laika obtížně identifikovatelný. Jeho přítomnost byla proto jednoznačně stanovena termogravimetrií. Naproti tomu kvantitativní rentgenová difrakční fázová analýza nezaručuje v běžných horninových vzorcích spolehlivé stanovení poměru biotitu k muskovitu. Na obrázku 10 je znázorněna optická analýza práškového preparátu připravená z frakce 0/4 mm této horniny. Také zde je použito ředění vzorku čistým křemenem. Z toho důvodu je možné zaznamenat významný pokles četnosti hnědých zrn v získaném mikroskopickém obrazu [Pozn.7](#).

#### 6.1.6. Závěr použití optické polarizační mikroskopie

Analýza práškových preparátů pomocí optického mikroskopu představuje časově, přístrojově i znalostně relativně nenáročný operativní nástroj pro identifikaci a odhad obsahu biotitu (a chloritu) ve vzorku horniny. Na rozdíl od komplikovanějšího petrografického studia výbrusových preparátů je možné tímto postupem vizualizovat reprezentativnější část horniny, než jakou lze zachytit v jednom výbrusovém preparátu. Nevýhodami naopak je destrukce struktury horniny a nemožnost určit všechny přítomné minerální druhy. Proto se pro kompletní petrografický popis horniny používají pouze výbrusové mikrometrické preparáty.

Optická polarizační mikroskopie dokáže v binárním módu (ano/ne) prokázat přítomnost biotitu. **Pomocí navrženého postupu je právě optická polarizační mikroskopie nejvhodnější signální metodou k identifikaci přítomnosti biotitu nebo jeho kvantifikaci. Vyvažuje tedy úskalí variantní metody termické analýzy, která bez přítomnosti alteračních produktů má pouze omezenou možnost přímo detekovat biotit. Odlišná situace nastává v případě rychlého operativního potvrzení přítomnosti muskovitové formy slídy, která se optickou metodou bez předchozího dostatečného odborného proškolení prokazuje obtížně. V tomto případě je mnohem přínosnější aplikace postupů termogravimetrie.**

---

[Pozn.7](#) Přestože dnes existují pokročilé technologie počítačového zpracování obrazu, jsou v geologické praxi mikroskopované vzorky stále vyhodnocovány kvalifikovaným odhadem operátora. Automatická obrazová analýza naráží na složitost kalibračních procedur, které by musely postihnout velkou proměnlivost různých hornin.

## 6.2. Termická analýza

### 6.2.1. Základní popis a fyzikální principy termické analýzy

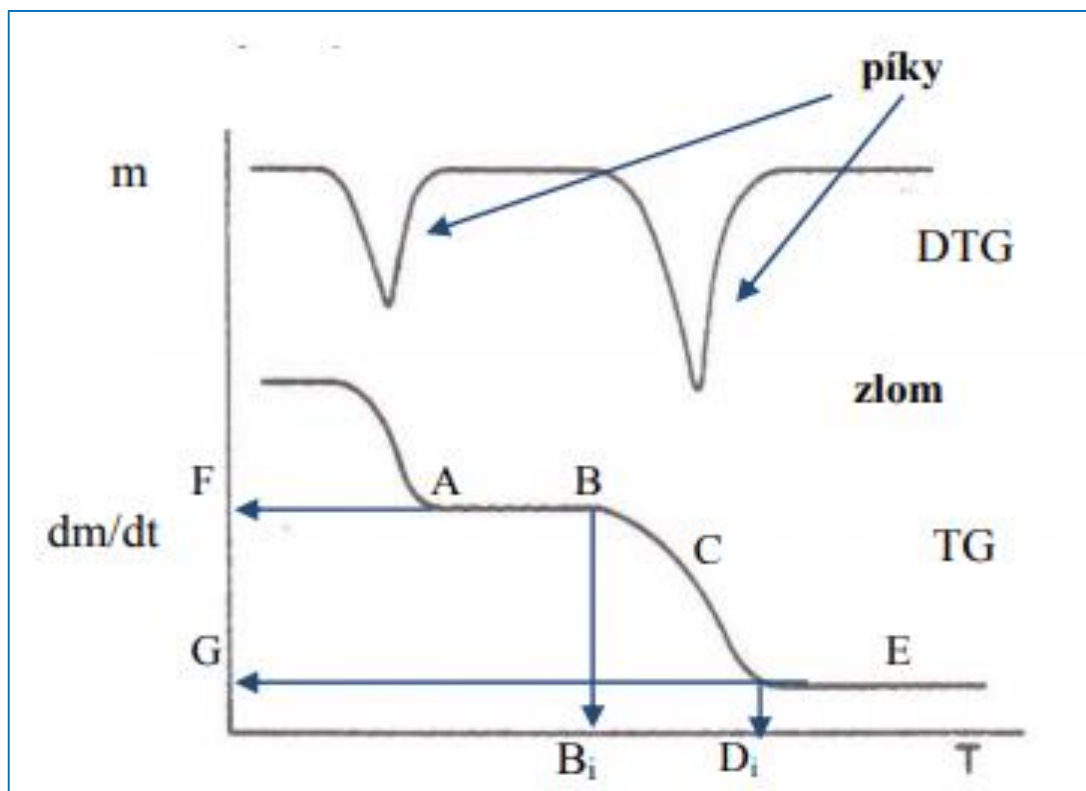
Sledování chování hodnoceného materiálu v závislosti na změně teploty, probíhající pokud možno na co největší teplotní škále, je obecným principem několika různých experimentálních metod termické analýzy. Liší se pouze předmětnou vlastností, která je při daném instrumentálním uspořádání sledována. Nejběžnějším základním vyhodnocovaným parametrem je změna hmotnosti vzorku, neboť u téměř každého vzorku při dostatečně vysoké teplotě dochází ke změně této veličiny v závislosti na probíhajících chemicko-fyzikálních procesech (rozklad, oxidace, desorpce atd.). Název základního sledovaného parametru se odráží v pojmenování příslušné analytické metody. Přehled hlavních principů a metod termické analýzy lze nalézt například v (10), (11), (12).

V nejjednodušší konfiguraci termické analýzy je vzorek dynamicky ohříván definovaným gradientem vzrůstu teploty <sup>Pozn.8</sup> (udávaným ve stupních Celsia za časovou jednotku, možný je ale i průběh, ve kterém je vzorek naopak ochlazován). Pro zvýšení citlivosti metod a odstranění nežádoucích vedlejších signálů se spolu s analyzovaným vzorkem simultánně měří i inertní referenční materiál (například stabilní korund), vůči kterému se probíhající změny sledovaných veličin vzájemně porovnávají. Oba vzorky jsou umístěny v jedné termocele a tedy vystaveny stejným teplotním podmínkám. Poslední významnou modifikací je zpracování signálu, jež poskytuje výstup ve formě první derivace, což umožňuje lépe vizuálně vyjádřit rychlost změn a tedy i teplotní rozmezí jednotlivých dějů – viz obrázek 11. Takový výstup je indikován prefixem **derivační**.

Základní metodou termické analýzy, rozšířenou v geologických vědách, kterou lze ale použít i samostatně, je termogravimetrie (TG/DTG). Termogravimetrie podává informaci o hmotnostních změnách vzorku v daném teplotním režimu během zahřívání popřípadě chlazení. Pro studium slídových minerálů je navážka vzorku (hmotnosti v závislosti na použitém přístroji) standardně zahřívána s gradientem 10 °C/min. Jako referenční příručka pro studium minerálů pomocí termické analýzy může sloužit publikace maďarského Geologického institutu v Budapešti (13), která obsahuje podrobné informace o termickém chování velkého množství minerálů.

---

**Pozn.8** Nejmodernější přístroje umí přes základní gradient superponovat ještě modulovanou funkci průběhu teploty (většinou sinusoidu), která umožňuje odlišit některé fyzikální reverzibilní procesy od nereverzibilních.



**Obrázek 11:** Rozdíl mezi termogravimetrií (TG) a diferenční derivační termogravimetrií (DTG), převzato z (10)

Při studiu minerálů je vhodné termogravimetrii kombinovat s diferenční termickou analýzou (DTA), která porovnává zjednodušeně řečeno teplotu vzorku s teplotou referenčního materiálu. Pokud použijeme sofistikovanější podobu tohoto přístupu, můžeme měřit i tepelný (entalpický tok)<sup>Pozn.9</sup>. V takovém případě mluvíme o diferenční derivační skenovací kalorimetrii (DSC), základní principy jsou uvedeny například v (14). Přidaná hodnota těchto instrumentálních postupů spočívá v možnosti zachytit i procesy, které nejsou přímo spojeny s hmotnostním úbytkem měřeného vzorku, ale jsou termodynamickým vyjádřením reorganizace struktury, tedy fyzikální pochody reprezentované například krystalizací nebo jinou fázovou přeměnou. V případě, kdy vzorek má pozitivní entalpický tok (teplo je uvolňováno), hovoříme o exotermních procesech (objevuje se „pozitivní“ exotermní pík na diferenční křivce). V případě, kdy je teplo naopak spotřebováno, objevuje se na křivce negativní endotermní pík. Tato skutečnost má v některých případech význam při studiu slíd.

V současnosti přístroje v sobě integrují jak TG, tak DTA (nebo DSC). Výsledný záznam proto umožňuje komplexní popis termicky indukovaných procesů zkoumaného materiálu. Je třeba si uvědomit, že charakter záznamu odráží vliv použité atmosféry (redukční, oxidační nebo

**Pozn.9** Základem techniky je softwarové řízení identického ohřevu nebo chlazení vzorku a inertního referenčního standardu, které se děje na základě průchodu elektrického proudu, který je nutno dodat k ohřevu nebo chlazení vzorku (tzv Peltier elementy). Právě velikost eklektického proudu neboli celkový přenesený náboj je velice přesně měřitelná veličina.

atmosféra inertních plynů), granulometrie vzorku a teplotního gradientu. Pro některé minerály (včetně slíd) je determinující i způsob přípravy vzorků (13). Pozn.10

Použití základních metod termické analýzy – diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), diferenční termické analýzy (DTA) nebo derivační termogravimetrie (DTG) umožňuje ve výzkumné a průmyslové praxi kvalitativní a semikvantitativní identifikaci přítomných fylosilikátů (13). V současné době se k termické analýze využívají simultánní přístroje DSC/TG nebo RTA/TG, které ve svém hardwaru integrují všechny ostatní funkce. Z hlediska fázové analýzy poskytují DSC a DTA srovnatelné výsledky. Přes investiční náročnost na pořízení přístroje je metoda termické analýzy poměrně jednoduchá a přiměřeně rychlá na provedení Pozn.11. Pokud je známé termické chování standardizovaných zájmových materiálů, k interpretaci záznamů jednotlivých křivek není vyžadováno přílišné množství specifických zkušeností. Pro potvrzení nálezů termické analýzy je vhodné verifikovat výsledky metodou práškové RTG difrakční analýzy.

### 6.2.2. Příprava vzorku

Příprava vzorku pro termickou analýzu spočívá stejně jako u ostatních použitých metod v přípravě práškového vzorku požadované zrnitosti (za použití vibračního mlýnku, ideálně v kapalině). Výhodou je, že jiná adjustace není vyžadována. V případě potřeby je možno zpracovat i homogenní kousek horniny. Množství měřeného vzorku se pohybuje v řádech desítek mg. Některé přístroje umožňují analýzu i většího množství vzorku. Je tak možno dosáhnout vyšší reprezentativnosti, ovšem za cenu nižší správnosti měření.

### 6.2.3. Projevy přítomnosti fylosilikátů ve výstupních záznamech metod termické analýzy

Pro plné využití potenciálu termické analýzy slídových materiálů je žádoucí znát chemický vzorec konkrétního zájmového minerálu vyskytujícího se v dané lokalitě. Pokud není pro daný dobývací prostor publikován, je většinou nutno jej empiricky stanovit, protože konkrétní stechiometrické složení se může od obecného vzorce u takto proměnlivých minerálů odlišovat.

Znalost stechiometrického sumárního vzorce předmětného minerálu umožňuje kvantifikovat jeho množství na základě některých termicky indukovaných procesů. Během zahřívání fylosilikátů dochází totiž v jejich struktuře k několika základním změnám, které je možno touto metodou pozorovat.

---

Pozn.10 Například suché nebo mokré mletí minerálu

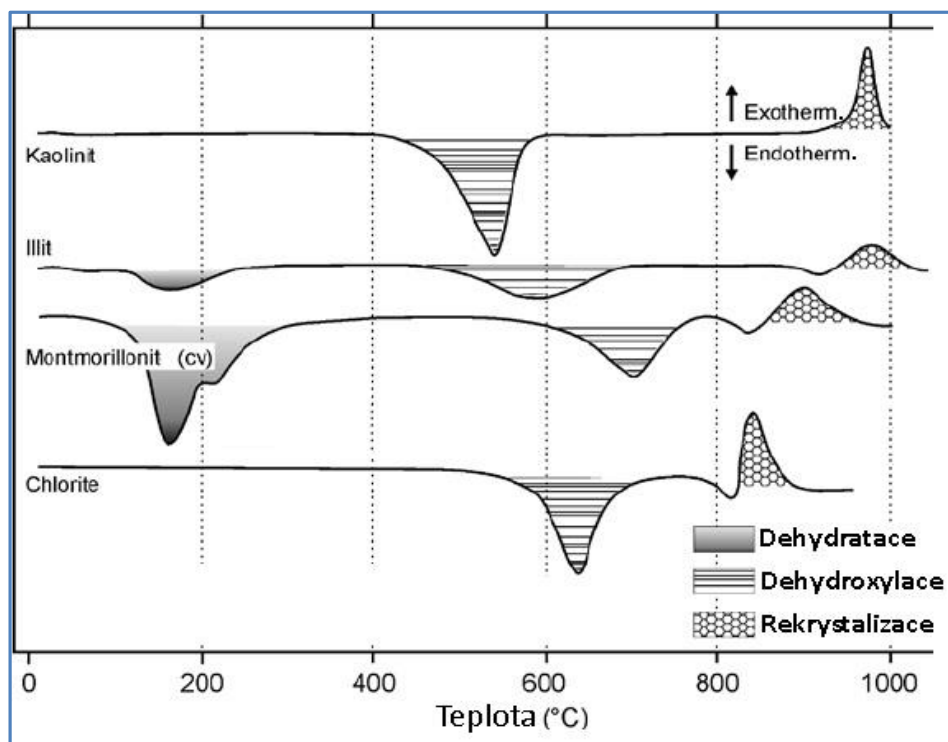
Pozn.11 Cca 3 hodiny měření (bez přípravy vzorku a přístroje) a 1 hodina vyhodnocování záznamu

Jedná se především o:

- ztrátu adsorbované a mezivrstevní vody,
- dehydroxylaci (odštěpování OH- skupin ze struktury),
- oxidaci dvojmocného železa na trojmocné (spojené se vznikem hematitu),
- amorfizaci (tzv. zhroucení krystalové struktury a tvorba amorfní fáze),
- krystalizaci nových fází z amorfní struktury (do 1 000 °C se jedná především o spinel).

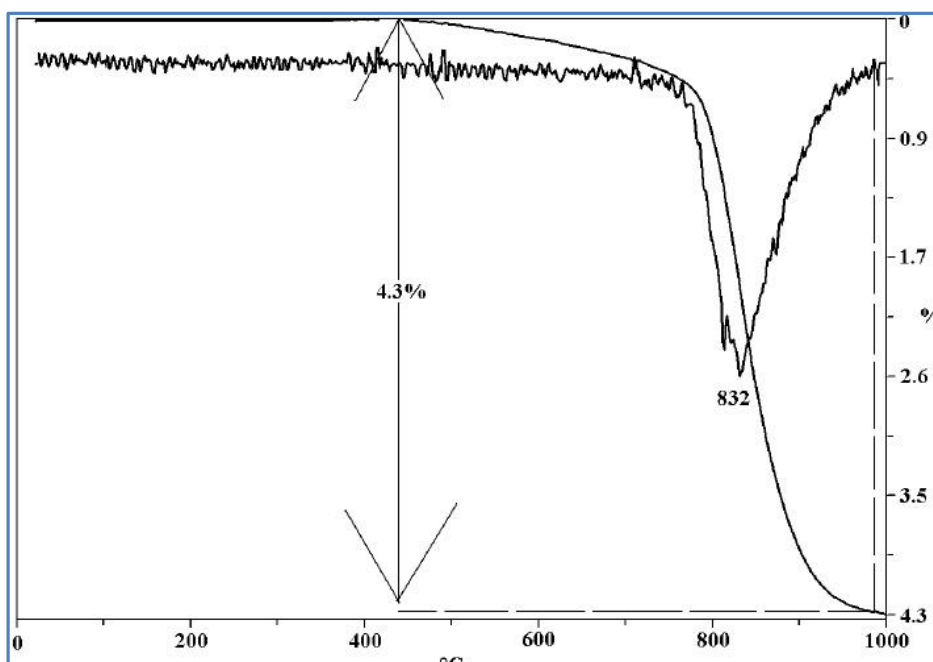
Přehled teplotních rozmezí, při kterých v našich podmínkách výše uvedené děje nastávají, jsou pro nejběžnější druhy fylosilikátů uvedeny v tabulce 1. Pro ilustraci jsou na obrázku 12 dokumentovány na termografických křivkách TGA projevy těchto procesů pro nejběžnější příbuzné jílové minerály.

Teplotní rozmezí základních dějů nabývají u jednotlivých fylosilikátů značně rozdílných hodnot a to v závislosti na jejich přesném chemickém složení a strukturních vlastnostech. Proto je před zahájením rutinních analýz potřeba identifikovat teploty těchto dějů pro minerály ze zájmové lokality, respektive lomu. Pro tento účel je vhodné využít služby některé ze specializovaných laboratoří. Na identifikované teploty má zásadní vliv i příprava vzorku a podmínky měření – to znamená způsob drcení, adjustace vzorku, hrubost mletí, mletí v olejové fázi a podobně.



**Obrázek 12:** Termogramy (DTA křivky) běžných jílových minerálů s vyznačením nejvýraznějších efektů, upraveno podle (15)





**Obrázek 13:** Termogravimetrický záznam zahřívání muskovitu, endotermní efekt s minimem 832 °C přísluší dehydroxylaci

#### 6.2.3.1. Muskovit

Pro rutinní identifikaci přítomnosti fylsilikátů lze využít především proces jejich dehydroxylace. Sleduje se, zda a při jakých teplotách se objevuje(-jí) endotermní efekt(-y) (píky) příslušející dehydroxylaci. Na TG křivce lze odečíst úbytek hmotnosti a na základě znalosti chemického vzorce provést kvantifikaci slídy.

Analýzu komplikuje:

- Před vlastní analýzou je potřeba provést měření odseparovaných slíd z daného lomu; teplotní oblasti dehydroxylace nejsou identické a to ani pro stejné druhy slíd.
- Dehydroxylace slíd může probíhat paralelně s jiným efektem spojeným se změnou hmotnosti, což komplikuje kvantifikaci.

Z běžných horninotvorných minerálů vykazuje endotermický efekt v podobném teplotním rozmezí jako muskovit minerál kalcit (minimum při cca 895 °C). Tento efekt je u kalcitu způsoben jeho teplotním rozkladem, **dekarbonatací**. V praxi je většinou známo, zda se v daném případě jedná o karbonátovou horninu, či nikoli, proto v tomto případě není riziko nesprávné identifikace vážné. Z běžných horninotvorných minerálů vykazují při teplotách již nad 850 °C endotermní pík způsobený dehydroxylací některé amfiboly, např. hornblend nebo pyroxeny. V obou těchto případech, jak kalcitu, tak pyroxenů, se jedná pouze o možné překryvy s dehydroxylačním píkem muskovitu. Muskovit je možno operativně confirmovat zkušeným odborníkem optickou polarizační mikroskopií.

### 6.2.3.2. Biotit

Komplikovanější situace nastává v případě biotitu. U tohoto minerálu je bez přítomnosti alteračních produktů (produktů přeměn) často jediným pozorovatelným procesem do 1 000 °C oxidace (dehydroxylace biotitu nastává až při teplotách 900 – 1 200 °C). Biotit však velmi snadno podléhá přeměnám. Nejběžnějším alteračním produktem je chlorit <sup>Pozn.12</sup>, jehož dehydroxylace je na termogramech jasně patrná a projevuje se jako dehydroxylační pík v oblasti 520 až 790 °C. Mnohem příznivější pro stanovení přítomnosti biotitu a chloritu je postup spojený s optickou polarizační mikroskopií.

### 6.2.3.3. Desorpce vody v termogramech

Na většině termografických záznamů je v počáteční oblasti křivky od startu zahřívání patrná desorpce fyzikálně vázaných nebo volných intersticiálních molekul vody, která je způsobená vlastnostmi fylosilikátů a jílových materiálů. Desorpční efekt je silně nespecifický a ke stanovení přítomnosti slíd jej lze využít pouze obtížně. Tento proces je většinou omezen okolo 300 °C. Vyšší teploty pod 400 °C signalizují spíše vyhořívání organických reziduí. Zásadním znakem tohoto procesu se jeví exotermický charakter píku (desorpce má naopak endotermický průběh – tepelná energie je spotřebovávána).

### 6.2.4. Základní identifikační znaky fylosilikátů v termogramech – shrnutí

Základní identifikační znaky fylosilikátů jsou shrnuty v tabulce 1. Pro kvantitativní a kvalitativní analýzu přítomnosti fylosilikátů náleží tyto píky:

- Dehydroxylace chloritu – endotermický efekt s minimem 543 až 555 °C.
- Dehydroxylace muskovitu – vzhledem k tomu, že poloha píků závisí silně na lokalitě, byly u zkoumaných vzorků hornin identifikovány dehydroxylační píky muskovitu v polohách teplotní osy 720 až 725 °C. Tyto hodnoty jsou značně nižší, než odpovídá obecným hodnotám udávaným v tabulce č. 1, která uvádí endotermický efekt s minimem 820 až 920 °C na teplotní ose.
- Oxidace dvojmocného železa – exotermický efekt v oblast mezi cca 420 až 600 °C, maximum 568 °C, vznik hematitu.

---

**Pozn.12** Chlorit je alterační produkt vznikající z biotitu nízkoteplotní termální alternací. Jako alterační procesy označujeme jevy, které indukují změnu fyzikálně-chemických vlastností hornin jejich zvětráváním nebo působením termálních vod, jež rozrušují a porušují výchozí petrografický materiál a přeměňují v nich obsažené minerály. Patří do skupiny hlinitokřemičitanů s vrstevnatou strukturou označovaných skupinovým názvem jílové materiály. Na rozdíl od fylosilikátů představují vrstevnaté komplexy oktaedrů typu 2:1, které namísto mezivrstevního kationtu obsahují další oktaedrickou vrstvu. Skupina zahrnuje různé druhy chloritu obecného vzorce (21), které se podle lokality mohou od sebe lišit. Bez provedené chemické analýzy je obtížné je jednoznačně zařadit ke konkrétní variantě chloritového minerálu.

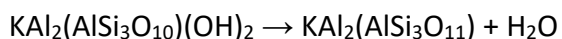
- Standardní teplotní program termogravimetrické analýzy je limitován teplotou 1000 °C, a proto jsou projevy dehydroxylace biotitu většinou již mimo oblast termografického záznamu.

#### Příklad kvantifikace obsahu muskovitu v hornině na základě dehydroxylace pomocí TG

Podle výše uvedených skutečností, příznivá poloha dehydroxylačního píku muskovitu na teplotní ose a při předpokladu, že nedochází ke koincidenci s jinými termickými efekty a při spolehlivé znalosti sumárního chemického vzorce je umožněno pomocí TG analýzy kvantifikovat množství muskovitové varianty slídy v hornině. Výpočet je možné provést na základě zaznamenaných váhových úbytků a kalibrace na konkrétní typ muskovitu známého sumárního vzorce.

Níže uvedený výpočet vychází z ideálního krystalo-chemického vzorce muskovitu <sup>Pozn.13</sup>, který můžeme uvádět v sumárním vzorci  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ .

Průběh dehydroxylace muskovitu probíhá podle rovnice:



Obsah muskovitu lze vypočítat pomocí hmotnostního zlomku vody v muskovitu a známého množství vody unikající při dehydroxylaci:

Molární hmotnost muskovitu.....425,288 g/mol

Molární hmotnost vody.....18,015 g/mol

Hmotnostní úbytek příslušející dehydroxylaci (vodě unikající ze struktury muskovitu, odečteno z TG křivky).....0,6 hmot. %

Obsah muskovitu ve vzorku.....x,x hmot %

$$0,6/x = 18,015/425,288$$

$$x = 0,6 \cdot 425,288 / 18,015$$

$$x = 14,164 \text{ hmot. \%}$$

**Ve vzorku je tedy přibližně 14 % muskovitu.**

---

Pozn.13 Znalost konkrétního sumárního vzorce muskovitu lze získat na základě chemické analýzy.

Tabulka 1: Přehled hlavních dějů probíhajících při zahřívání základních fylosilikátů, sestaveno dle (13) a (16)

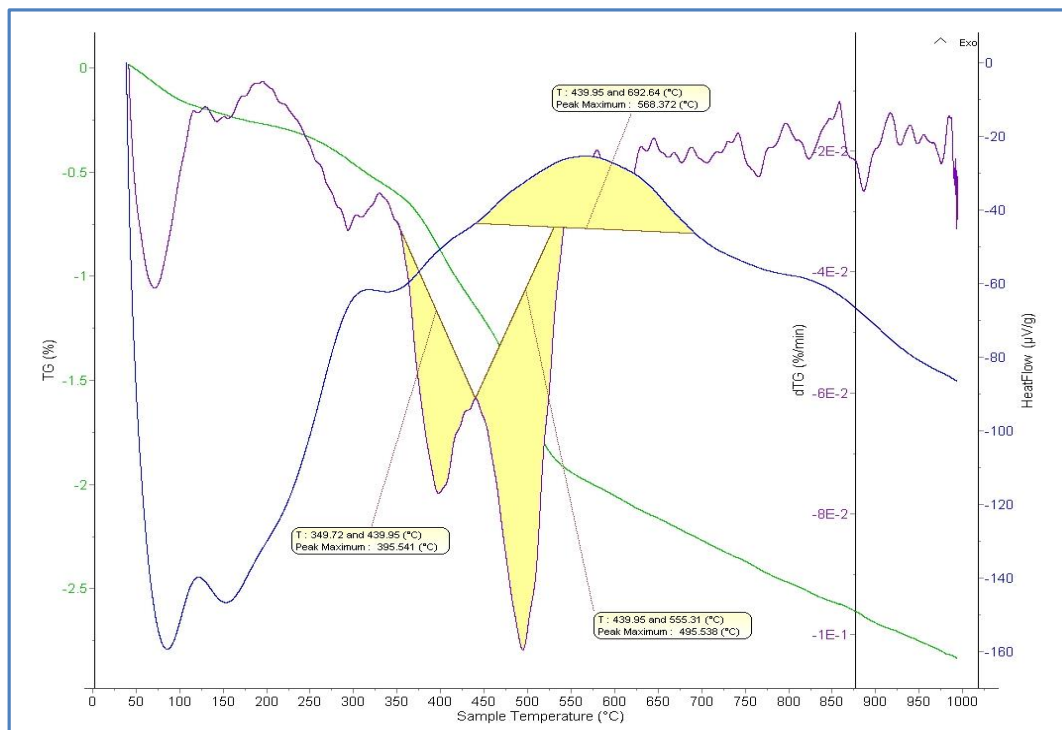
	Kaolinit	Illit	Montmorillonit	Chlorit (Mg-Fe)	Muskovit	Biotit
<b>Chemický vzorec</b>	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{K}_{0,65}[\text{Al,Mg,Fe}]$ $2\text{Al}_{0,65}\text{Si}_{3,35}\text{O}_{10}$ $(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ $(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	Koncové členy: clinochlor: $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ chamosit: $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ $(\text{OH,F})_2$	$\text{K}(\text{Mg,Fe}_{2+})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH,F})_2$
<b>Ztráta adsorbované a mezivrstevní vody (dehyratace)</b>	–	100 – 200 °C	100 – 200 °C			
<b>Dehydroxylace (maximum efektu)</b>	530 – 590 °C, vznik amorfního metakaolinitu	cca 550 °C, vznik amorfního metaillitu	Cca 700 °C, může se jednat o 2 oddělené efekty v závislosti na pozici $(\text{OH})^-$ skupin ve struktuře, vznik amorfního metamontmorillonitu	470 – 650 °C (ztráta mezivrstevních $(\text{OH})^-$ skupin) 520 – 790 °C (dehydroxylace slídových vrstev, teplota závisí na poměru Fe/Mg)	820 – 920 °C	900 – 1 200 °C
<b>Oxidace <math>\text{Fe}^{2+}</math> na <math>\text{Fe}^{3+}</math></b>						400 – 600 °C
<b>Krystalizace novotvořených fází (rekrytalizace)</b>	900 - 1000 °C	cca 900 °C	850 – 1000 °C	830 – 880 °C	1 100 – 1 200 °C (cristobalit, mullit)	900 – 1 200 °C (spinel, leucite, mullite)

### 6.2.5. Příklady výsledků termické analýzy

Veškeré výsledky byly pro potřeby této metodiky získány na přístrojích diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) s tepelným tokem a termogravimetrickou analýzou (TG/DTG) firmy Setaram Setsys EVO a Mettler Toledo TGA/DSC. Teplotní rozsah byl omezen teplotami 40 až 1000 °C. Experimenty proběhly ve vzduchové atmosféře v módu kontinuálního nemodulovaného zahřívání s teplotním gradientem 10 °C/min. Teplotní program s horní limitní teplotou 1000 °C postačuje dostatečně pro měření dehydroxylačních pochodů, které jsou velmi výrazným procesem pro většinu fylosilikátů (dehydroxylace biotitu ovšem probíhá nad tímto teplotním bodem). Pro analýzu v oblasti nad 1000 °C je již potřeba použít platinové kelímky místo korundových, neboť při těchto teplotách již dochází k tavení vzorku. Měření nad touto hranicí je proto i z dalších důvodů technicky komplikovanější a náklady na získání informací o termickém chování vzorku většinou nevyvažují hodnotu poskytnutých informací.

#### 6.2.5.1. Referenční materiál – 100 % Biotit

Referenční materiál z lokality Dolní Bory, který pochází ze sbírek Ústavu geologických věd Přírodovědné fakulty Masarykovy univerzity, se skládá téměř ze 100 % biotitu s minimem alteračních produktů, které jsou téměř pod mezí detekce práškové RTG difrakční analýzy. Na obrázku 14 je záznam termogravimetrické analýzy tohoto minerálu.



**Obrázek 14:** Termogram biotitu (Dolní Bory); zelená – TG křivka, fialová – DTG, modrá – křivka tepelného toku (DSC), měřeno na přístroji Seteram Setsys

Protože se však jedná o vzorek obsahující pouze biotit a minoritně zastoupené alterační produkty biotitu, je zde patrná dehydroxylace chloritu (alterační produkt biotitu). Teplotní oblast a kinetiku **dehydroxylace chloritu** lze pozorovat nejspodněji na DTG křivce jako efekt s minimem 495,5 °C (obr. 14). Difuzní exotermní pík na křivce tepelného toku s maximem 568 °C přísluší oxidaci železa, při které dochází ke vzniku hematitu <sup>Pozn.14</sup>, jenž se odštěpuje z biotitu. Různé lokální subvariety chloritu (ale i jiných fylosilikátů) se mohou lišit strukturními odlišnostmi včetně různé pozice chemické vazby OH skupin. Proto se v tomto případě na termogravimetrickém (TG) záznamu objevují dva píky. **Z tohoto důvodu se přesná poloha manifestace chloritu popřípadě muskovitu na záznamech termické analýzy může v závislosti na geografické lokaci naleziště lišit (odlišný celkový sumární vzorec).**

#### 6.2.5.2. Materiály s nízkým obsahem biotitu

Na základě výsledků práškové RTG-difrakční analýzy obsahuje původní vzorek Bílý Kámen 22,0 % fylosilikátů (16,4 % slíd, muskovitu a biotitu, a 5,6 % chloritu). Tento vzorek byl pro ověření možnosti stanovení fylosilikátů v nízkých koncentracích zvolen mimo jiné proto, že obsahuje všechny tři tyto minerály. Ověření použitelnosti termické analýzy pro identifikaci nižších obsahů fylosilikátů, které však představují potenciální riziko, bylo provedeno na směsích křemene a tohoto vzorku v poměrech 1 : 2 a 2 : 1, tedy s obsahy fylosilikátů 14,7 % a 7,3 %.

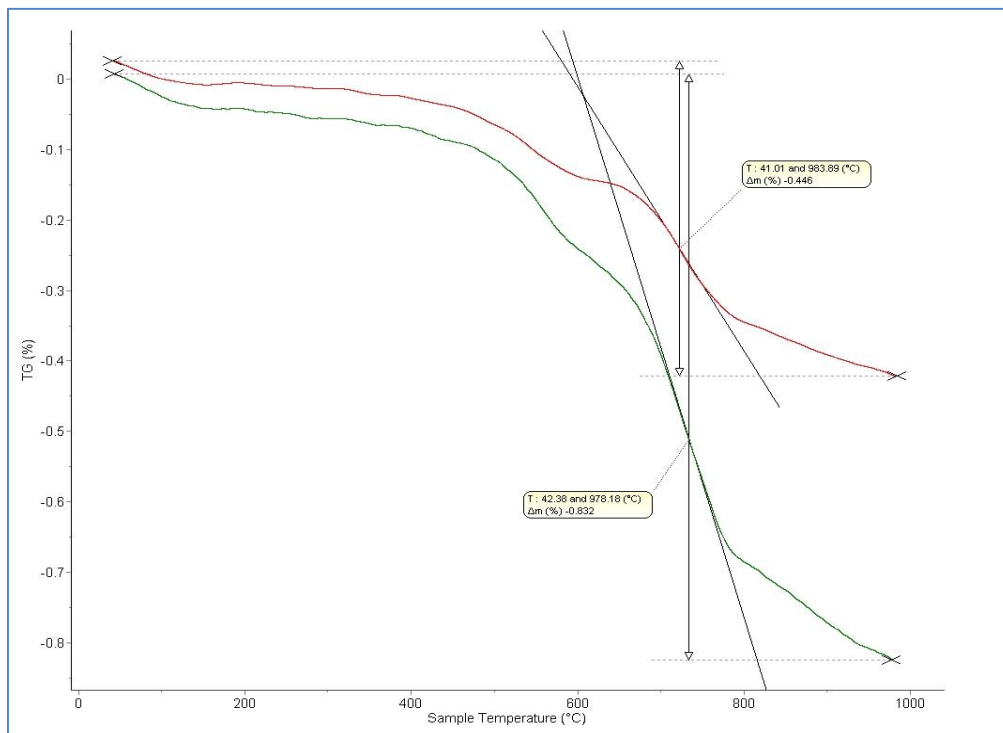
Celkové hmotnostní úbytky během kompletního termického programu (simulace žíhání) jsou u jednotlivých vzorků proporční a odpovídají ředění vzorku. U poměru KŘEMEN : BÍLÝ KÁMEN = 1 : 2 došlo ke ztrátě žíháním (do 980 °C) 0,832 % u poměru 2 : 1 pak 0,446 % – viz termogravimetrické křivky na obrázku 15 a 16. Tato skutečnost naznačuje, že je možné sestavit přibližné kalibrační křivky, které by reflektovaly množství muskovitu a chloritu.

Méně výrazný endotermický efekt s minimem 543,6 a 555,5 °C odpovídá dehydroxylaci chloritu. Výraznější endotermní pík s minimem 723,4 a 724,6 °C (křivka tepelného toku není uvedena) je projevem dehydroxylace muskovitu, která zde nastává při nižší teplotě, než je někdy uváděno v literatuře – např. (13), viz obr. 16. Posun minim píků do nižších teplot při větším ředění vzorku souvisí s nižším obsahem studovaných fází, chloritu a muskovitu. Relativní integrální intenzity těchto píků přibližně odpovídají ředění vzorků.

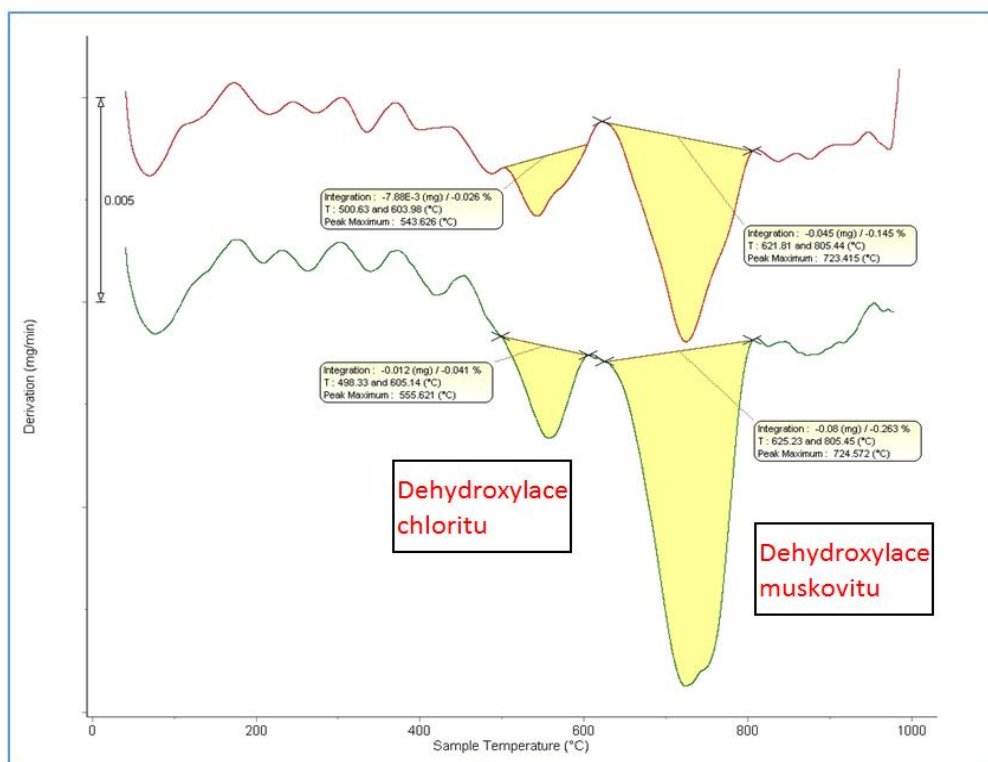
Nejvýraznějším rozdílem, pozorovatelným na křivkách tepelného toku oproti čistému biotitu, je intenzita endotermického píku při cca 573 °C (reverzibilní polymorfni přeměna křemene – jedná se o reorganizaci vnitřního uspořádání krystalové mřížky bez doprovodných hmotnostních změn – trigonální symetrie struktury se mění na hexagonální, jev se vyznačuje nepatrnou hysterezí). Integrální intenzity opět odpovídají ředění vzorku křemenem. Tento

<sup>Pozn.14</sup> Hematit je minerál klencové (trigonální) soustavy (stejně jako například kalcit), který je znám spíše pod starším označením krevel. Jedná se o čistý oxid železitý chemického vzorce Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

pík „narušuje“ difuzní exotermický efekt mezi cca 420 až 600 °C, který je způsoben oxidací železa, především v biotitu.



**Obrázek 15:** TG křivky směsí KŘEMEN : BÍLÝ KÁMEN = 1 : 2 (zelená křivka) a 2 : 1 (červená křivka)



**Obrázek 16:** DTG křivky směsí KŘEMEN : BÍLÝ KÁMEN = 1 : 2 (zelená křivka) a 2 : 1 (červená křivka)

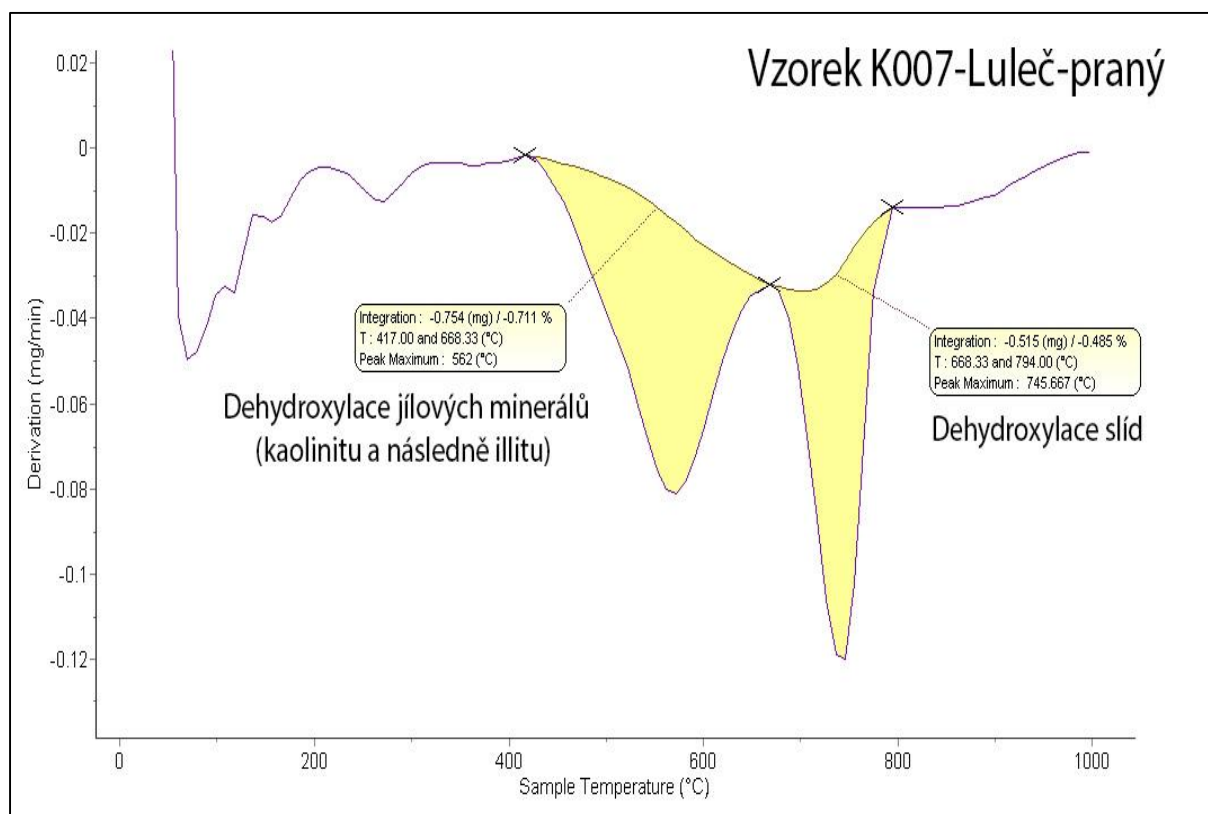
### 6.2.5.3. Horniny z lomu Luleč (K007/17, prané kamenivo)

Vzorek představuje standardní vstupní kamenivo do výroby asfaltových směsí v části Jihomoravského kraje. Standardní složení bylo stanoveno pomocí práškové RTG difrakční analýzy s výsledky biotit 1,8 %, muskovit 9,5 %, chlorit 3,2 %, křemen 41,0 %, plagioklas 22,0 %, alkalický živec 16,8 % plus malé podíly kalcitu a kaolinitu 3,0 %. Právě jílovité podíly se projevují na křivce DTG vedle výrazných píků muskovitu, ale oba efekty nastávají při jiných teplotách a s jinou intenzitou v proporcích svého zastoupení. Termogramy křivek DTG jsou uvedeny na obrázku 17.

### 6.2.5.4. Horniny z lomu Rosice (K001/17)

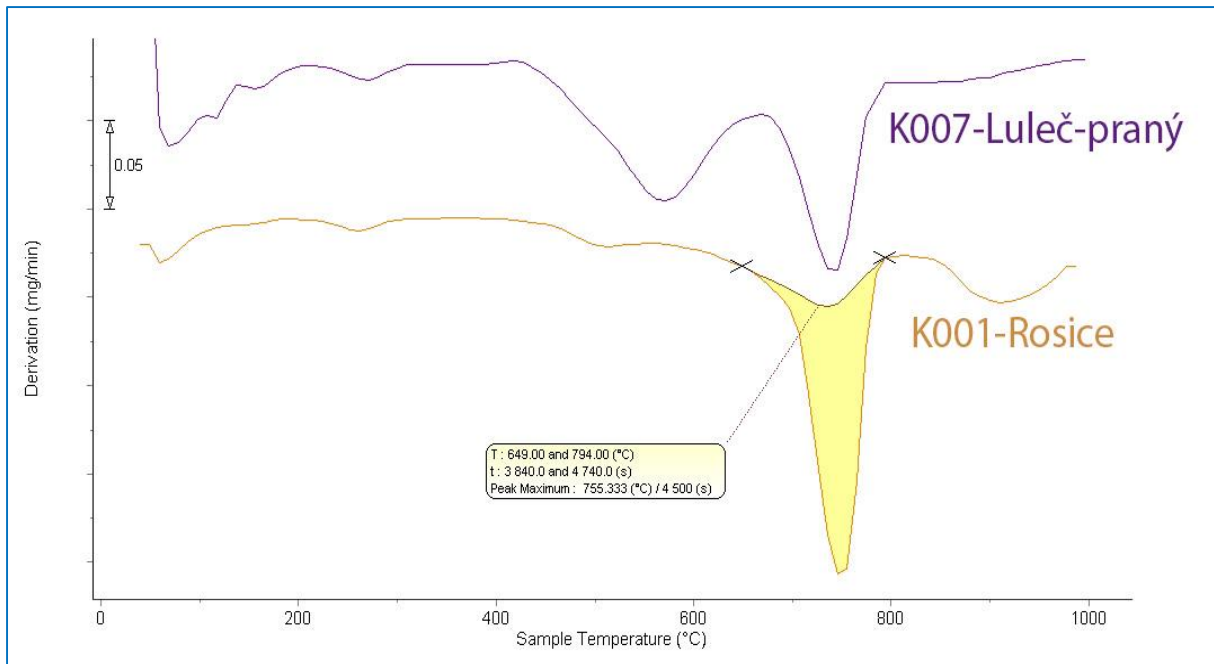
Kompletní fázové složení tohoto vzorku stanovené pomocí práškové RTG-difrakční (PXRD) analýzy je následující: biotit: 1,8 %, muskovit 11,4 %, chlorit 3,7 %, křemen 38,0 %, plagioklas 35,5 %, alkalický živec 16,8 %, kalcit 1,2 %.

Hluboký efekt s minimem cca 755 °C reprezentuje dehydroxylaci muskovitu. Ve vzorku jsou jílové minerály jako produkty přeměn živců přítomny pouze v minimálním množství. Projevují se zde mělkým efektem kolem teploty 490 °C. Srovnání s DTG křivkou vzorku K007/17 – Luleč – praný je uvedeno na obrázku 18.



**Obrázek 17:** Vzorek K007 – Luleč – praný – DTG křivka

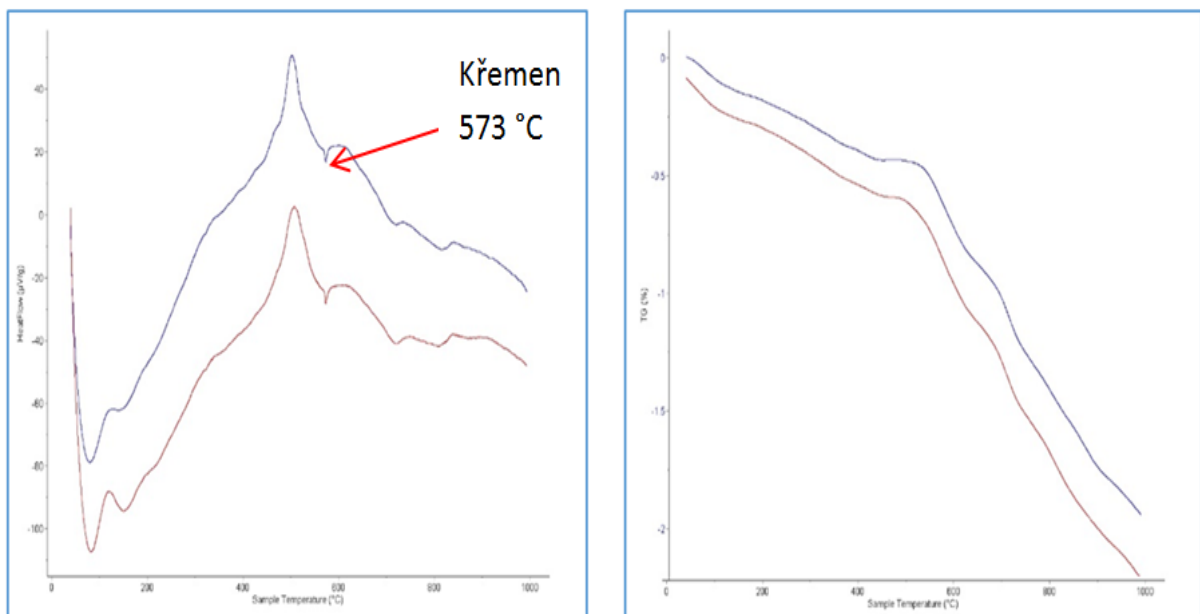




**Obrázek 18:** Srovnání s DTG křivek vzorků K001 Rosice a K007 – Luleč – praný. Označený efekt přísluší dehydroxylaci (převážně) muskovitu

#### 6.2.6. Opakovatelnost měření

Legitimní otázka při využití metod termické analýzy je stanovení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti analýz. Dvojím měřením stejného vzorku K069/17 obsahujícího cca 55 % biotitu a 10 % chloritu byla ověřena opakovatelnost termické analýzy pro účel kvalitativní identifikace fylosilikátů. Termogramy opakovaných měření jsou uvedeny na obrázku 19.



**Obrázek 19:** Termogramy opakovaných měření vzorku K069/19; vlevo – křivky tepelného toku, vpravo – TG křivky, měřeno na přístroji Detaram Setsys EVO

Nejvýraznější exotermní pík na křivkách tepelného toku přísluší oxidaci železa v biotitu kolem 568 °C, následný ostrý endotermní pík (cca 573 °C) odráží reverzibilní polymorfni přeměnu křemene. Tento efekt je možné použít pro kontrolu správnosti kalibrace teploty. Na obrázku je vidět, že podle očekávání jsou efekty stabilní a záznam je téměř identický.

### 6.2.7. Závěr použití termické analýzy

Metody termické analýzy **se jeví jako vhodný nástroj pro operativní stanovení přítomnosti fylosilikátů v kamenivu, především pokud obsahují muskovitové typy slídy** (endotermický pík s minimem v oblasti kolem 720 °C), jejichž manifestace v termografickém záznamu je poměrně specifická. Projev biotitového typu, který je většinou doprovázen alteračními produkty ve formě chloritu (endotermický pík s minimem okolo 545 °C), je již méně specifický, protože může být překryt píky náležejícími dehydroxylaci jílovitých minerálů (pík s minimem v oblasti 560 °C). **Je třeba zdůraznit, že teplotní oblasti dehydroxylace chloritu a slíd obecně se na jednotlivých lokalitách mohou velmi lišit.** Proto při zavedení této metodiky do praxe je vhodné provést kalibrační měření odseparovaných slíd ze zájmových dobývacích prostorů.

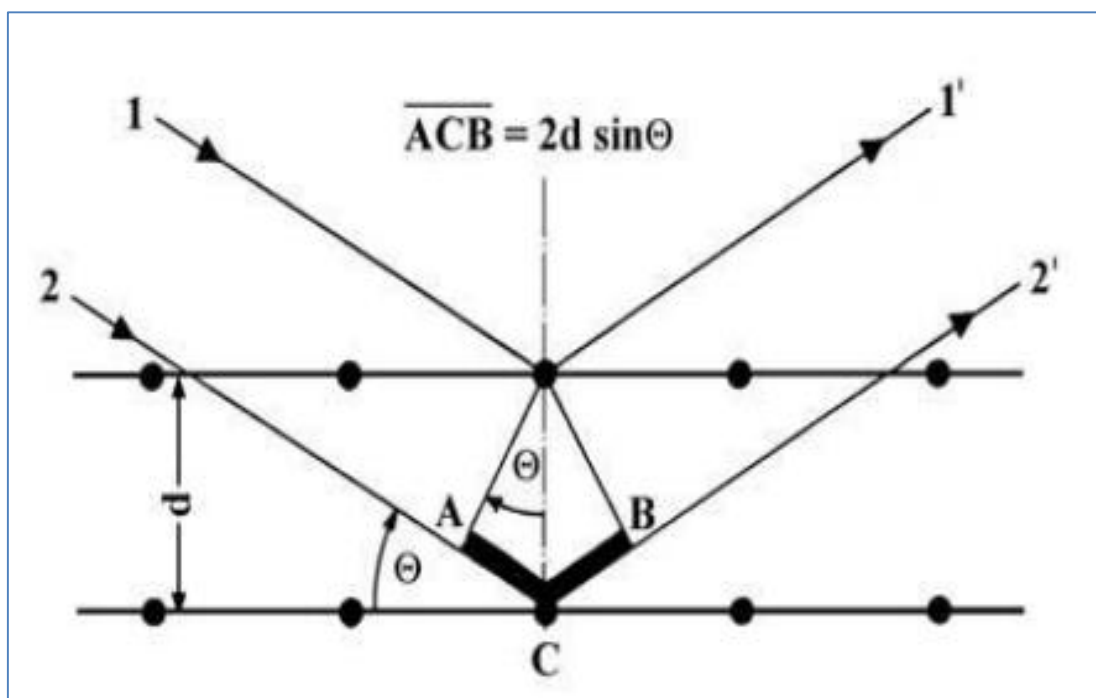
**Z hlediska proporcionality a možnosti kvantitativního stanovení bylo prokázáno, že metoda termické analýzy je při znalosti dané lokality a muskovitu jako převládajícího typu slídy ideální metodou na rychlé operativní stanovení množství slídy v materiálu.** V tomto případě je třeba **vytvořit kalibrační křivky**, pokrývající celý předpokládaný koncentrační rozsah. Jedná se především o případy, kdy dojde při těžbě v dobývacím prostoru k odkrytí ložiska slídy a jeho skokovému nárůstu, popřípadě ke kontrole, zda problémy s hutněním jsou spojeny s nárůstem přítomnosti slídových minerálů. Pro stanovení přítomnosti fylosilikátů a odhad jejich množství by bylo vhodné provádět simultánní měření TG a DTA, respektive DSC (tepelný tok). Není to však podmínkou. Jak je zřejmé z prezentovaných analýz, termogravimetrický (TG/DTG) záznam je dostatečný.

### 6.3. Prášková RTG difrakční analýza (PXRD)

#### 6.3.1. Základní popis a fyzikální principy práškové RTG difrakční analýzy (prášková RTG-difraktometrie – PXRD)

PXRD je velmi přesným nástrojem kvalitativní identifikace přítomnosti slídových minerálů. Navzdory tomu je odlišení většiny jejich běžných druhů v polyfázových vzorcích poměrně komplikované a vyžaduje značné odborné zkušenosti. Pracoviště, používající pro tuto metodu podobné postupy, vykazují přesto velmi dobrou opakovatelnost i reprodukovatelnost kvantitativní fázové analýzy.

Ze tří metodikou popisovaných metod stanovení slídových minerálů je PXRD přístrojově i znalostně nejnáročnější. Lze prakticky vyloučit, že by byla tato analýza prováděna v terénních laboratořích. V České republice lze přesto najít několik pracovišť, které se PXRD analýzou na vysoké úrovni zabývají.

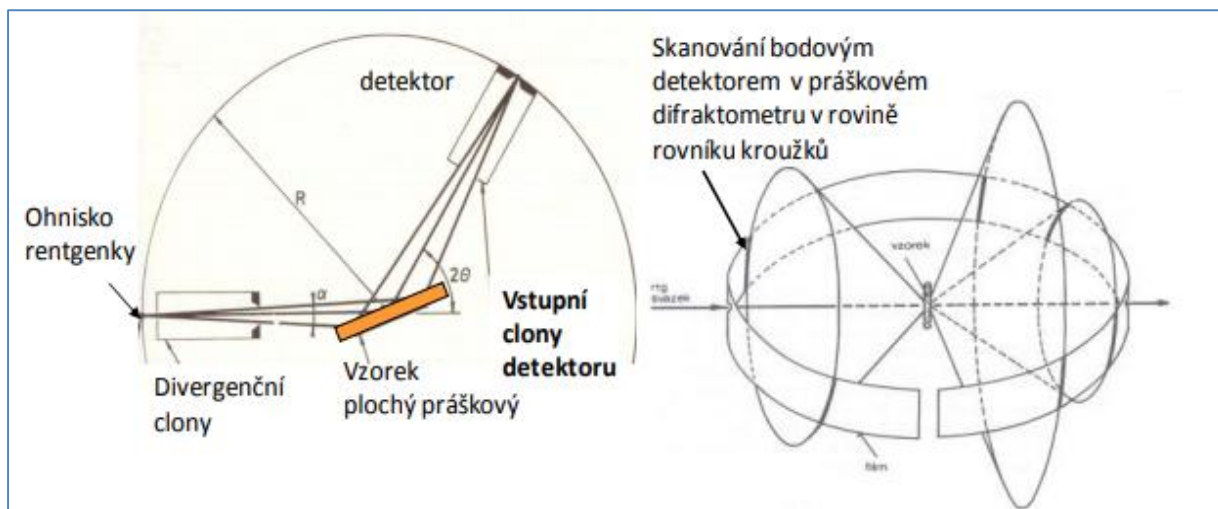


**Obrázek 20:** Podstata vzniku fázového posunu pro vznik difrakčních obrazců (17)

Základní princip fázové mineralogické analýzy pomocí paprsků rentgenového záření je založený na zaznamenávání a vyhodnocení charakteristických difrakčních obrazců. Takové obrazce vznikají, pokud záření o vlnové délce srovnatelné s meziatomovou vzdáleností v krystalu (rentgenové záření) může po průchodu předřazenou kolimační štěrbinou interagovat s příznivě uspořádanými atomy krystalové mřížky. V takovém případě je

možno vyvolat interferenční jevy a vznik difrakce <sup>Pozn.15</sup>. Podmínky pro vznik difrakce vyjadřují Laubeho postuláty, v jednodušší a praktičtější podobě pak Braggova rovnice, jež dává do souvislosti úhel dopadu záření, vlnovou délku a vzdálenosti rovin, v nichž leží uspořádané atomy minerálu. Schéma interferenčních jevů, vznikajících na základě fázového posunu v důsledku odlišné délky dráhy jednotlivých dopadajících paprsků, objasňuje obrázek 20. Aby mohlo docházet k difrakci, musí být dráhový rozdíl mezi paprsky vycházejícími ze sousedních rovin celočíselným násobkem vlnové délky.

Vzniká tak soustava difrakčních kuželů, která je charakteristická pro daný minerál, neboť požadavky Braggovy rovnice může v použitém rozmezí úhlů dopadajícího záření splňovat více rovin krystalové struktury. Měříme-li velmi jemný práškový materiál, dostáváme statistický soubor náhodně orientovaných krystalů, z nichž některé svojí nahodilou orientací splňují požadavky pro vznik difrakce. Z výše uvedeného vyplývá, že difrakční obrazec je unikátní pro jednotlivé minerály a intenzita difrakčních čar v obrazci umožňuje stanovit hmotnostní podíl dané krystalické fáze (nutná je ovšem znalost její difrakční mohutnosti). Historicky nejstarší konfigurací práškové RTG difrakce je Debyeova-Scherrerova metoda. Pro účely fázové analýzy v současnosti převládá Bragg-Brentano parafokusační uspořádání (viz obrázek 21). Podrobnosti k instrumentálnímu uspořádání lze najít v odborné literatuře. Příklady načtených difraktogramů jsou uvedeny v příloze 1.



**Obrázek 21:** Schéma vzniku difrakčních kuželů a geometrická konfigurace Bragg-Brentanovo parafokusační uspořádání (17) (vlevo) a Debye-Scherrerovo uspořádání (vpravo)

PXRD (Powder x-ray diffraction) je účinnější a relativně přesný nástroj fázové analýzy. Každý minerál v hornině na základě vnitřní krystalografické struktury poskytuje neměnný osobitý difrakční vzor tzv. „fingerprint“, který je kodifikován v PXRD databázích. Analýzou celkového

**Pozn.15** Difrakce neboli ohyb záření je jev, při kterém paprsky záření dopadají i do míst za překážkou, tedy do prostorů, které podle klasické paprskové optiky představují oblast geometrického stínu.

superponovaného difraktogramu horniny můžeme prokázat přítomnost jednotlivých minerálů, tedy přítomnost „finger printu“ v souhrnném difraktogramu <sup>Pozn.16</sup>. Relativní intenzita jednotlivých difrakčních čar pak vypovídá o množství daného minerálu v hornině. Základy principů kvantitativní analýzy metodou PXRD jsou popsány například v (18). Takto získané informace a jejich kombinace umožňují v konečném důsledku provést kvantitativní fázovou analýzu složení směsi krystalických pevných látek <sup>Pozn.17</sup>. Z podstaty metody je zjevné, že kvantitativní údaje relativní koncentrace fáze jsou udávány v hmotnostních procentech.

Samotná analýza PXRD je vysoce sofistikovaný proces s využitím finančně nákladného zařízení, která musí být prováděna na specializovaných pracovištích s vysoce odbornou obsluhou.

### 6.3.2. Příprava vzorku a přístrojové vybavení

Příprava vzorků pro PXRD analýzu nevyžaduje žádné speciální operace. Předpokladem je odběr reprezentativního vzorku horniny. Vzhledem k technologii výroby asfaltových směsí je příznivá i možnost odebrat k analýze jakoukoliv frakci zkoumaného kameniva, protože každý odebraný vzorek je následně homogenizován laboratorním vibračním nebo kulovým mlýnkem. Cílem je připravit prášek s ideální velikostí zrna kolem 10-15  $\mu\text{m}$ , který umožní náhodnou orientaci jednotlivých práškových zrn. V provozní praxi však lze pracovat i se vzorky hrubšími. Právě náhodná orientace a dostatečný počet difraktujících částic rozhoduje jako jeden z parametrů o kvalitě analýzy. Samotné plnění práškového materiálu a jeho pěchování do měřicí cely může vyvolat porušení náhodné orientace krystalů (vznik přednostní orientace zrn) a tím ovlivnit analýzu <sup>Pozn.18</sup>.

Práškové preparáty měřených vzorků byly pro účely této metodiky připraveny pomocí vibračního mlýna. Prášková difrakční RTG analýza (PXRD) byla provedena na aparatuře Panalytical Empyrean s Cu-anodou ( $\lambda\alpha = 0,15418 \text{ nm}$ ) s 2-D pozičně citlivým detektorem použitým v 1-D modu a fixními divergenčními clonami při konvenční Bragg-Brentanově parafokusační  $\Theta - \Theta$  reflexní geometrii. Krok: 0,013  $^{\circ}2\theta$ , čas na krok: 149 s, měřená úhlová oblast: 5 – 80  $^{\circ}2\theta$ , celková doba jednoho skenu: 3371 s. Kvantitativní fázová analýza byla provedena Rietveldovou metodou pomocí software Bruker AXS Topas 4 a strukturní databáze firmy Bruker. Výsledky v tabulkách 2 až 5 jsou zaokrouhleny na jedno desetinné místo, proto u některých analýz nemusí vycházet suma hodnot 100,0 %.

---

**Pozn.16** V současnosti je v databázi ICDD (International Centre for Diffraction Data) více než cca 871 tisíc krystalografických identifikací (22).

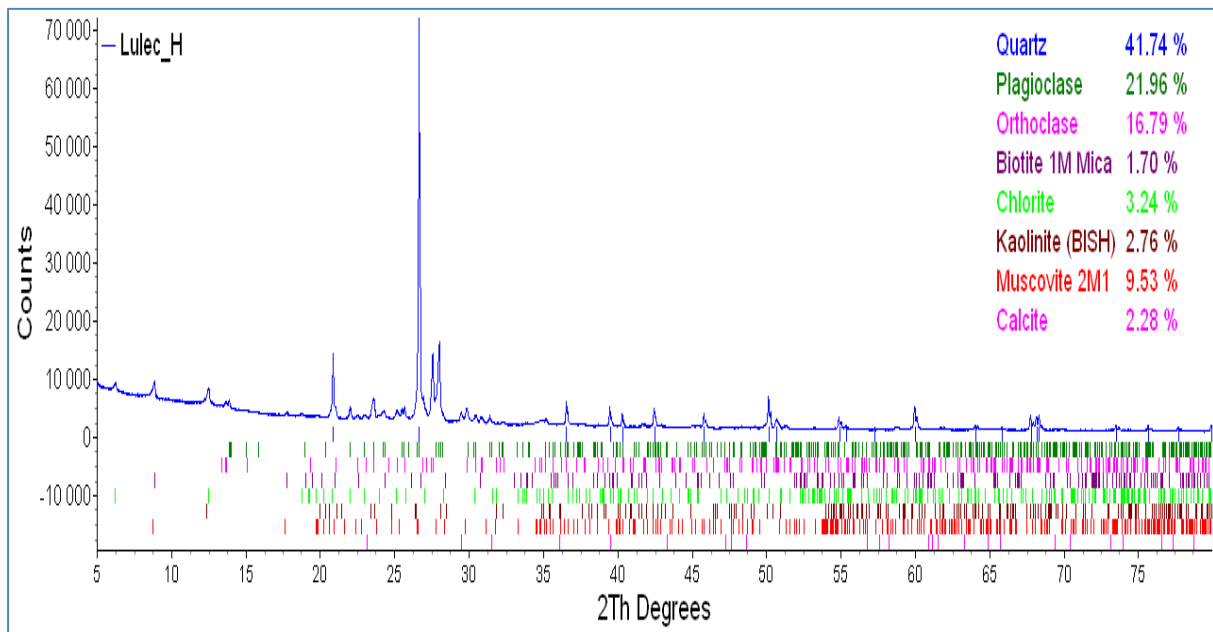
**Pozn.17** Je třeba zdůraznit, že skelná (tzv. amorfní) fáze s libovolně uspořádanými atomy nemůže stabilní difrakční projevy poskytnout.

**Pozn.18** Už samotné plnění měřené cely práškem z bočního nebo předního otvoru může ovlivnit výsledky v řádu procent.

### 6.3.3. Projevy přítomnosti fylosilikátů v metodách práškové RTG-difrakční analýzy

Jak bylo uvedeno výše, základní kvantitativní fázová analýza složení horniny je prováděna analýzou difrakčních čar, ve kterých se hledají specifické difrakční vzorce, které jsou pro daný minerál jedinečné a neměnné, což ovšem nevylučuje podobnost. Příklad difraktogramu je uveden na obrázku 22 a v příloze 1.

Samotná analýza probíhá na základě porovnání s databázovými krystalickými informacemi pomocí výpočetní techniky. Přesto je konečné přiřazení záležitostí erudice odborného pracovníka. Nutno zdůraznit, že pro dosažení nejpřesnější analýzy a vyloučení chybné interpretace difrakčních čar, je nutné použít konfirmační metodu na bázi optické polarizační mikroskopie v procházejícím světle. Tato metoda a její principy jsou popsány v samostatné kapitole s důrazem na metodiku použití práškových vzorků, která jistým způsobem dokáže u biotitové varianty slídy kvalifikovaně odhadnout jeho množství. V případě verifikace výsledků PXRD se pracuje s výbrusovým mikrometrickým řezem o síle 30  $\mu\text{m}$  s důrazem na maximální konstantní vzdálenost paralelních ploch výbrusu (tj. tloušťku výbrusu).



**Obrázek 22:** Záznam práškové difrakce v konvenčním Bragg-Brentano para-fokusačním uspořádání

Jak bylo uvedeno v kapitole zabývající se optickou polarizační mikroskopií, **kvantitativní rentgenová difrakční fázová analýza nezaručuje v běžných horninových vzorcích spolehlivé stanovení poměru biotitu k muskovitu. Difrakční metoda je ale dobrým nástrojem určujícím celkové zastoupení slíd v hornině.** Pro odhad množství muskovitu jsou výhodnější termické metody.

#### 6.3.4. Příklady výsledků práškové RTG difrakční analýzy (PXRD)

Příklady kompletní kvantitativně kvalitativní petrografické analýzy na bázi PXRD a popisu některých vybraných hornin jsou uvedeny v příloze 2 této metodiky. Jejich rozsah a přesnost ukazuje, že schopný mineralog ovládající techniky optické polarizační mikroskopie a PXRD analýzy dokáže velmi dobře charakterizovat danou horninu.

Pro praktické ověření nejpřesnější metody pro stanovení obsahu slídy byly verifikovány dvě základní skutečnosti:

- Přesnost a správnost stanovení kvantitativního hmotnostního zastoupení fylosilikátové fáze,
- opakovatelnost stanovení kvantitativního složení horniny.

##### 6.3.4.1. Ověření spolehlivosti stanovení obsahu fylosilikátů metodou PXRD (kalibrace metody)

Jako nejvhodnější postup pro ověření spolehlivosti stanovení obsahu fylosilikátů pomocí PXRD bylo zvoleno mísení vzorků o známém složení s křemenným práškem v různých poměrech. Tím byl kontrolovaně modifikován hmotnostní zlomek jednotlivých fylosilikátových minerálů, respektive i ostatních přítomných minerálů, ve výsledné směsi. Bylo připraveno celkem devět kombinací, jejichž základem byl biotit materiálového čísla K069/17, který byl získán mechanickým odseparováním biotitem bohatých partií horniny z lokality Pohled u Havlíčkova Brodu a matečná hornina z dobývacího prostoru Bílý Kámen a Jistec. Fázové složení referenčního materiálu a vzniklých směsí je uvedeno v tabulce 2 a difraktogramy v příloze 1. Množství křemenného fileru, který ředil výchozí surovinu nebo referenční materiál, bylo vždy zvoleno v následujících poměrech 1:2, 1:1, 2:1.

##### Referenční materiál biotit K069/17 ve směsi s křemenem

Základní koncentrační série vzorků vzniklá ředěním výchozího materiálu sleduje výsledky na souboru směsi křemene s koncentrovaným biotitem doprovázeným chloritem, viz tabulka 2 a obrázek 23. Z původní poměrně vysoké koncentrace 54 % biotitu a 10 % chloritu se dostává obsah biotitu a chloritu na hodnoty 18 %, respektive na 3 %. Příměsi ostatních složek jsou oproti zájmovým minerálům obsaženy v podstatně menších koncentracích [Pozn.19](#). Z jednotlivých výsledků vyplývá, že číselné srovnání teoretické a stanovené sumy obsahů

---

**Pozn.19** Pro kvantifikaci plagioklasů byly použity strukturní vzory albitu a anortitu a pro stanovení obsahu alkalických živců strukturní vzor ortoklasu. Amfiboly byly kvantifikovány na základě strukturních dat pro hornblend (obecný amfibol). Některé druhy amfibolů a pyroxenů a jednotlivé členy řad plagioklasů a alkalických živců je v rámci uvedených skupin minerálů pomocí PXRD obtížné odlišit. Proto jsou ve výsledcích tyto skupiny minerálů uváděny bez bližšího rozlišení (které by bylo možno provést pomocí elektronové mikroanalýzy).

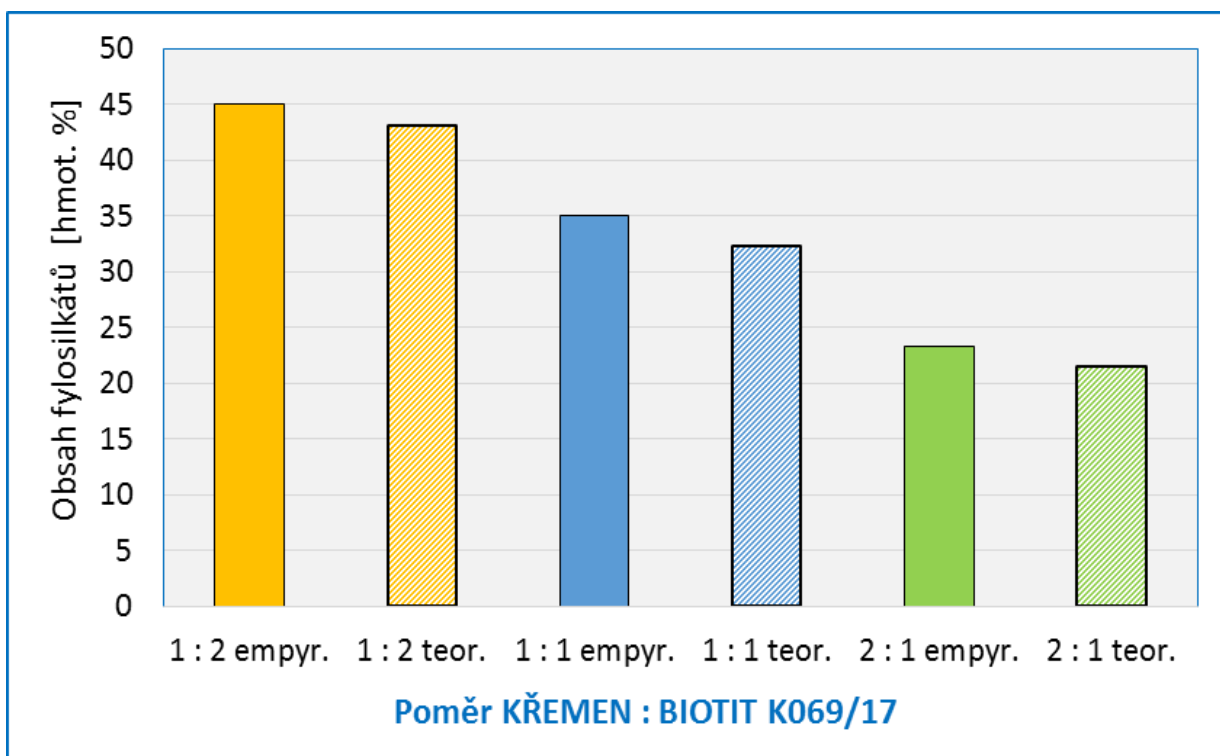
fylosilikátů, v tomto případě biotitu a chloritu, tedy minerálu, který vzniká jeho alterací (přeměnou) **vykazuje vysokou shodu s předpoklady**. Stanovené rozdíly v absolutních hodnotách pro každý jednotlivý minerál nepřekračují 1,5 %. Dané rozpětí pravděpodobně vychází z podstaty odečtu difrakčních čar a je pro všechny minerály de facto stejné, což vede k vysokým relativním chybám pro nízké a velmi nízké koncentrace pod 5 % absolutní hodnoty.

**Tabulka 2:** Srovnání empirických a teoretických <sup>Pozn.20</sup> hodnot obsahů biotitu K069/17 ve směsi s křemenem

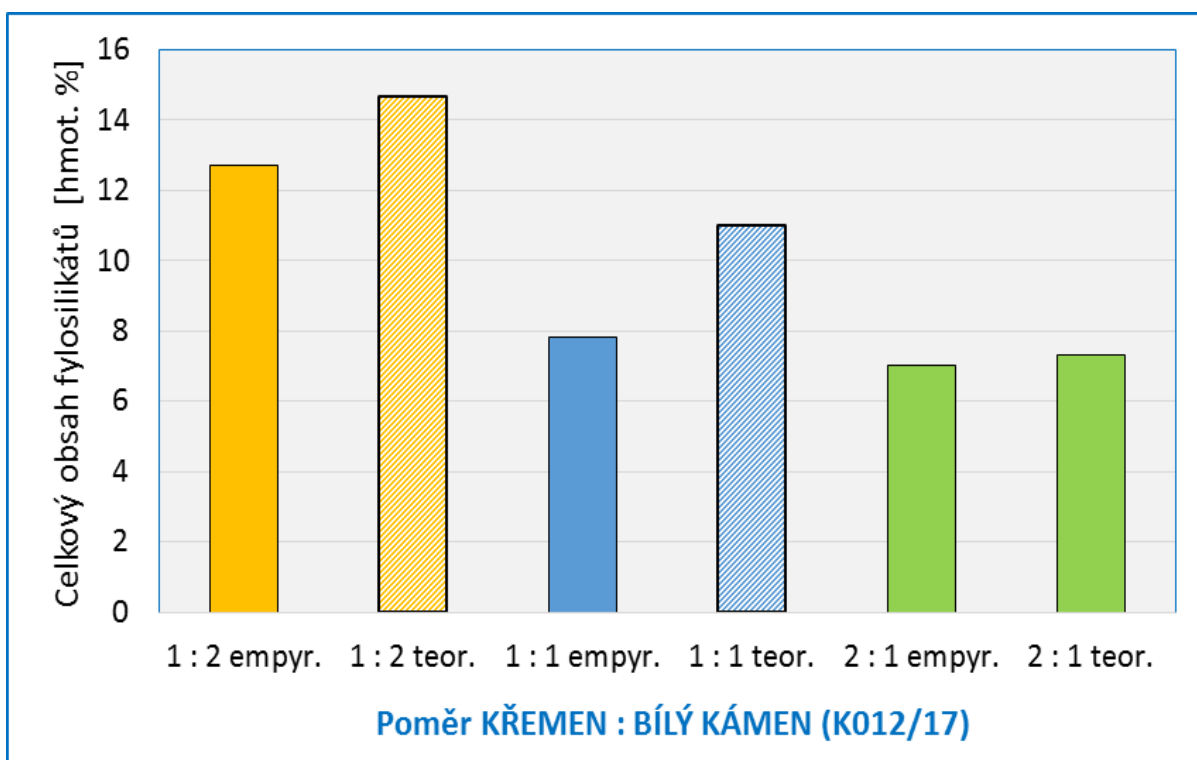
Uváděné jednotky v %		Biotit	Chlorit	Suma fylosilikátů (Bi+Chl)	Křemen	Plagioklas	Amfibol
Biotit K069/17		54,7	10	64,7	24,9	4,4	6,2
Q:Bi=1:2	empir.	38	7	45	49,3	3,5	2,1
	teor.	36,5	6,7	43,1	49,9	2,9	4,1
	rozdíl abs.	-1,5	-0,3	-1,9	0,6	-0,6	2,0
	rozdíl rel. %	-3,9	-4,3	-4,2	1,2	-17,1	95,2
Q:Bi=1:1	empir.	28,8	6,1	34,9	61,4	2	1,6
	teor.	27,4	5	32,4	62,5	2,2	3,1
	rozdíl abs.	-1,4	-1,1	-2,5	1,1	0,2	1,5
	rozdíl rel. %	-4,9	-18,0	-7,2	1,8	10,0	93,8
Q:Bi=2:1	empir.	19,3	4	23,3	74	1,4	1,4
	teor.	18,2	3,3	21,6	75	1,5	2
	rozdíl abs.	-1,1	-0,7	-1,7	1	0,1	0,6
	rozdíl rel. %	-5,7	-17,5	-7,3	1,4	7,1	42,9

**Pozn.20** Empirické hodnoty se vztahují k výsledkům naměřeným na konkrétním vzorku. Teoretické hodnoty jsou u daného vzorku vypočteny z hodnot předchozích analýz, to znamená, že mohou být zatíženy předchozí experimentální chybou (pro nezpochybnitelné závěry je třeba v takovém případě hodnoty kalibrovat a dále stanovit variační koeficienty analýzy).





**Obrázek 23:** Grafické srovnání výsledků stanovení (empirických výsledků) a teoretických hodnot **celkového** obsahu fylosilikátů ve směsích křemene a biotitu K069/17



**Obrázek 24:** Grafické srovnání výsledků stanovení (empirických výsledků) a teoretických hodnot **celkového** obsahu fylosilikátů ve směsích křemene a horniny K012/17 (Bílý kámen)

### Směsi vzorku Bílý kámen (K012/17) a křemene

Horniny z lomu Bílý kámen představují kombinaci granitu a ruly. Jejich složení je uvedeno v tabulce 3. Použitý vzorek obsahuje více slídy ve formě muskovitu (10 %), naopak biotit je v důsledku alterace na chlorit zastoupen v hornině pouze 5 %. Tím se v případě této variety slídy dostáváme ředěním křemene do velmi nízkých hmotnostních koncentrací. V tomto případě získané výsledky podle očekávání potvrzují, že v této koncentrační oblasti už může relativní chyba stanovení dosahovat až 50 %. Za pozornost stojí také menší spolehlivost stanovení obsahu živců, viz poznámka pod čarou 19.

**Tabulka 3:** Srovnání empirických a teoretických hodnot obsahů biotitu v hornině K012/17 (Bílý kámen) ve směsi s křemenem

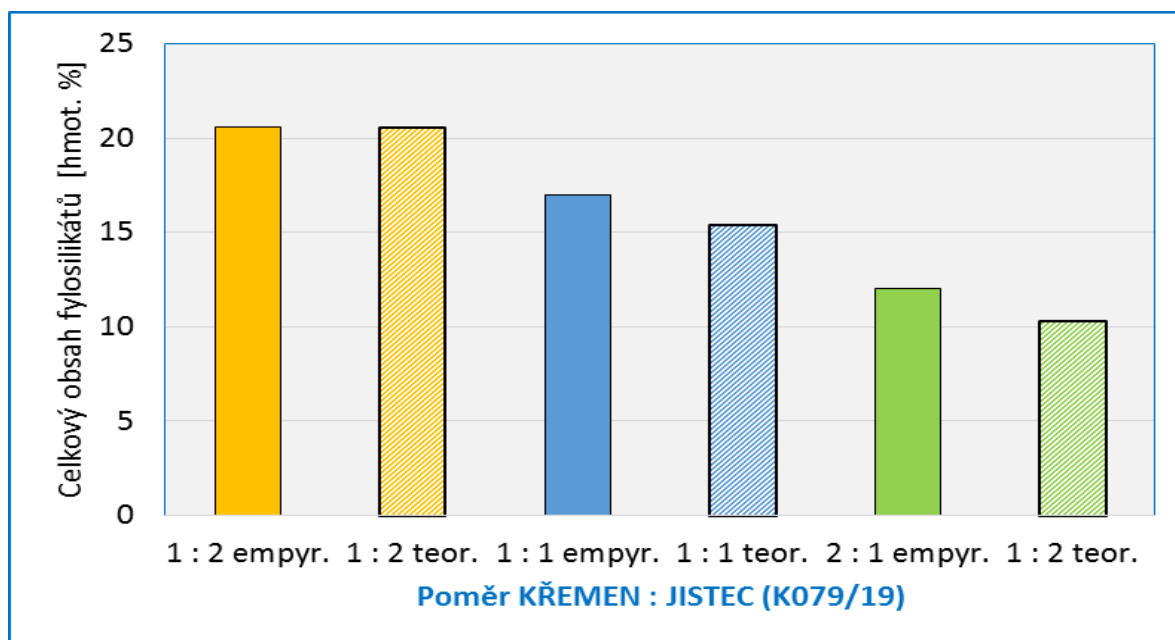
Uváděné jednotky v %		Biotit	Chlorit	Muskovit	Suma fylosilikátů (Bi+Ms +Ch)	Křemen	Plagioklas	Alkalický živec	Hematit
Bílý Kámen K012/17		4,9	5,6	11,5	22	43,2	25,6	9	0,2
Q:BK=1:2	empir.	4,2	2,5	6,1	12,8	62	14,1	11,1	0,0
	teor.	3,3	3,7	7,7	14,7	62,1	17,1	6,0	0,1
	rozdíl abs.	-0,9	1,2	1,6	1,9	0,1	3,0	-5,1	0,1
	rozdíl %	-21,4	48,0	26,2	14,8	0,2	21,3	-45,9	0,0
Q:BK=1:1	empir.	1,6	0,8	5,4	7,8	72,3	13,5	6,4	0,0
	teor.	2,5	2,8	5,8	11,0	71,6	12,8	4,5	0,1
	rozdíl abs.	0,9	2,0	0,4	3,2	-0,7	-0,7	-1,9	0,1
	rozdíl %	56,3	250,0	7,4	41,0	-1,0	-5,2	-29,7	-
Q:BK=2:1	empir.	3,5	0,5	2,9	6,9	83,2	6,2	3,7	0,0
	teor.	1,6	1,9	3,8	7,3	81,1	8,5	3,0	0,1
	rozdíl abs.	-1,9	1,4	0,9	0,4	-2,1	2,3	-0,7	0,1
	rozdíl %	-54,3	280,0	31,0	5,8	-2,5	37,1	-18,9	-

### Směsi vzorku Jistec (K079/17) a křemene

Stejná procedura byla provedena i u materiálu získaného z lomu Jistec vyznačujícího se vyšším podílem biotitu. Výsledky petrografického rozboru jsou uvedeny v tabulce 4. Výsledky stanovení pomocí metody PXRD jsou prezentovány níže. Získané hodnoty jsou v souladu s předchozími kalibracemi a předpokládanými limity použité metody PXRD.

**Tabulka 4:** Srovnání empirických a teoretických hodnot obsahů biotitu v hornině K079/17 (Jistec) ve směsi s křemenem

		Biotit	Chlorit	Suma fylosilikátů (Bi+Ch)	Křemen	Živce (plag.+ Alk.živce)	Amfibol	Kalcit
<b>Jistec K079/17</b>		18,0	12,8	30,8	24,3	35,8	6,5	2,6
Q:Jis=1:2	empyr.	10,6	10,0	20,6	52,6	21,2	2,7	2,9
	teor.	12,0	8,5	20,5	49,5	23,9	4,3	1,7
	rozdíl abs.	1,4	-1,5	-0,1	-3,1	2,7	1,6	-1,2
	rozdíl %	13,2	-15,0	-0,5	-5,9	12,7	59,3	-41,4
Q:Jis=1:1	empyr.	9,3	7,7	17,0	61,5	15,5	3,5	2,6
	teor.	9,0	6,4	15,4	62,2	17,9	3,3	1,3
	rozdíl abs.	-0,3	-1,3	-1,6	0,7	2,4	-0,2	-1,3
	rozdíl %	-3,2	-16,9	-9,4	1,1	15,5	-5,7	-50,0
Q:Jis=2:1	empyr.	6,5	5,5	12,0	73,0	10,2	3,3	1,5
	teor.	6,0	4,3	10,3	74,8	11,9	2,2	0,9
	rozdíl abs.	-0,5	-1,2	-1,7	1,8	1,7	-1,1	-0,6
	rozdíl %	-7,7	-21,8	-14,2	2,5	16,7	-33,3	-40,0

**Obrázek 25:** Grafické srovnání výsledků stanovení hodnot **celkového** obsahu fylosilikátů ve směsích křemene a horniny K079/17 (Jistec)

#### 6.3.4.2. Ověření spolehlivosti metody PXRD – závěry

Stanovení ředících koncentračních řad tří výchozích materiálů obsahujících fylosilikáty v různém množství prokázalo, že metoda je konzistentní a spolehlivá zejména v oblasti vyšších koncentrací. Porovnání stanoveného fázového složení s vypočtenými teoretickými hodnotami ukazuje, že pro jednotlivé minerály není absolutní odchylka analytického stanovení většinou vyšší než dvě procenta (pro celkové množství fylosilikátů se ovšem dané procento pro jednotlivé členy logicky sčítá, což se projevuje na vzorcích Bílý Kámen). Uvedená hodnota platí pro jakoukoliv koncentraci, takže se snižujícím se absolutním fázovým množstvím daného minerálu se logicky zvyšuje relativní nepřesnost stanovení, která může u fylosilikátových minerálů nabýt rozpětí až 50 %. Daná skutečnost vychází pravděpodobně z podstaty odečtu intenzity difrakčních čar přístrojem. Nelze vyloučit, že rozdíly mezi teoretickými a empirickými hodnotami mohou být z části způsobeny chybou stanovení výchozích surovin, které při experimentu bylo nutně považováno za správné a dále nehomogenitou vzorků [Pozn.21](#).

Část nejistoty měření může být systémově zanesena přípravou vzorků koncentrační řady. I přes potenciální nedostatky je z pohledu metodologie práškové RTG-difrakce dosažená shoda mezi empirickými a teoretickými hodnotami velmi solidní. Určité vyšší rozptyly byly zjištěny u živcových minerálů, které se obecně hůře stanovují, zejména vlivem přednostní orientace živců v práškových preparátech způsobených jejich dobrou štěpností.

#### 6.3.4.3. Opakovatelnost stanovení PXRD

Pro verifikaci opakovatelnosti měření byly pro vybrané materiály porovnány hodnoty PXRD analýzy vzorků z matečné horniny a materiálu získaného odloučením ze zrn frakce 8/16 mm při zkoušce odolnosti proti drcení metodou otlukového bubnu – Los Angeles (19). Podstatou zkoušky je vystavení frakce 8/16 mm drcení jedenácti ocelových koulí umístěných v žebrovaném bubnu během 500 otáček. Odloučený materiál byl analyzován práškovou RTG difrakční analýzou PXRD na fázové složení. Vedle potvrzení, že analýza dvou nezávisle připravených vzorků jedné horniny (pomocí dvou různých metod) má dostatečnou opakovatelnost, bylo doprovodným výstupem pokusu ověření, zda nedochází k přednostnímu uvolňování slídy. Získaný datový soubor je uveden v tabulce 5.

#### 6.3.5. Závěr – použití metody PXRD

Z výsledků souboru různých hornin uvedených v tab. 5 je zřejmé, že abrazi podléhají slídové minerály srovnatelnou měrou jako ostatní složky kameniva. **Přednostní uvolňování slíd nebylo zjištěno.**

---

**Pozn. 21** Aby vzorek, skládající se ze dvou druhů filerů poskytoval relevantní výsledky, je třeba jej důkladně homogenizovat. V laboratoři je to řešeno třepáním plechovky se vzorkem intenzivními kmitavými pohyby alespoň po dobu 30 minut. V tomto případě je třeba do uzavřené nádoby vložit špunty z tvrdé gumy nebo kovové šrouby či matice, které dokážou rozrušit případné aglomerované částice.

O rozdílech ve stanoveném fázovém složení surových hornin a jejich otluků lze konstatovat, že se pohybují v rámci běžné chyby kvantitativní práškové RTG–difrakční analýzy. **Analýzami otluků byla zároveň prokázána velmi dobrá opakovatelnost této metody.** Z hlediska opakovatelnosti platné pro jednotlivé minerály bylo opět potvrzeno, že stanovení obsahu živců v dané skupině minerálů je zatíženo největší nepřesností.

**Tabulka 5:** Srovnání matečné horniny a odloučeného materiálu z otlukové zkoušky Los Angeles podle ČSN EN 1097-2

Minerál / lokalita	Křemen	Plagioklas	Alkalický živec	Muskovit	Biotit	Suma slíd	Chlorit	Kalcit	Amfibol	Pyroxen	Sádrovec
Kobylí hora	44,1	38,7	9,8	–	6,3	6,3	0,1	–	0,7	–	0,3
Kobylí hor.-otluk	47,6	33,2	14,1	–	4,5	4,5	0,1	–	0,5	–	0,2
Rozdíl abs	3,5	-5,5	4,3	-	-1,8	-1,8	0,0	-	-0,2	-	-0,1
Rozdíl rel.	7,9	-14,2	43,9	-	-28,6	-28,6	0,0	-	-28,6	-	-33,3
Zárubka	37,1	27,2	8,7	–	9,0	9,0	6,1	–	9,8	2,0	–
Zárubka-otluk	35,6	26,6	8,7	–	9,6	9,6	5,3	–	11,5	2,6	–
Rozdíl abs	-1,5	-0,6	0,0	-	0,6	0,6	-0,8	-	1,7	-	-
Rozdíl rel.	-4,0	-2,2	0,0	-	6,7	6,7	-13,1	-	17,3	-	-
Rosice	38,2	35,5	8,3	11,4	1,8	13,2	3,7	1,2	–	–	–
Rosice-otluk	40,3	31,7	7,7	11,7	3,3	15,0	3,0	2,4	–	–	–
Rozdíl abs	2,1	-3,8	-0,6	-	1,5	1,8	-0,7	-	-	-	-
Rozdíl rel.	5,5	-10,7	-7,2	-	83,3	13,6	-18,9	-	-	-	-

## 7. Závěrečné shrnutí a doporučení

**Metodika stanovení přítomnosti a obsahu fylosilikátových minerálů v matečné hornině nebo různých frakcích vstupního kameniva poskytuje znalostní rámec, který umožňuje identifikovat a kvantifikovat tyto prvky. Navržené optimalizované fyzikálně-chemické metody vyžadují jisté odborné znalosti a jednoúčelové přístrojové vybavení, které není stavebním firmám běžně dostupné. Proto je metodika koncipovaná jako informační podklad pro manažerské rozhodnutí v dané oblasti.**

Pokud je nutné určit mineralogické složení vzorku kameniva používaného pro výrobu asfaltových směsí, zejména určit přítomnost, resp. obsah fylosilikátů (slídových minerálů), provede se postup popsany v kapitole 5 této metodiky. Tento postup je složen z přípravy vzorku a následně tří vzájemně se doplňujících kroků:

- **optická polarizační mikroskopie,**
- **termogravimetrická analýza,**
- **prášková RTG difrakční analýza.**

Tento postup se provádí pravidelně jednou ročně, pokud existuje podezření na potenciálně nevhodné mineralogické složení kameniva používaného pro výrobu asfaltových směsí (např. vysoký obsah fylosilikátů) nebo pokud se v minulosti vyskytly problémy při hutnění vrstvy asfaltové směsi (popsané v kapitole 3.1 této metodiky), které by mohly být spojeny s nevhodným chováním použitého kameniva.

Pokud následně dojde k dalším problémům s hutněním vrstvy asfaltové směsi, lze předpokládat, že došlo ke změně mineralogického složení kameniva. V tomto případě je rovněž nutné určit mineralogické složení použitého kameniva, které se srovná s pravidelně prováděnými mineralogickými rozbory kameniva ze stejné lokality, přičemž se zhodnotí rozdíly v procentuálním zastoupení jednotlivých minerálů, zejména fylosilikátů. Při nalezení značných rozdílů v mineralogickém složení oproti každoročně zjišťovaným mineralogickým rozborům je možné usuzovat, že problémy způsobené při zhutňování vrstvy asfaltové směsi mohou být způsobeny výkyvy ve vlastnostech použitého kameniva.

Pro jednotlivé kroky postupu je možné definovat následující poznatky a doporučení:

- **Optická polarizační mikroskopie** na práškových preparátech je vhodná pro stanovení biotitové varianty slídy a jejího nejběžnějšího alteračního produktu chloritu (projevují se hnědým zbarvením destiček ve správné orientaci vůči polarizovanému světlu).
- Plocha a četnost těchto destiček je podle výsledků zkoumání koncentračních řad odpovídající volumetrické koncentraci tohoto minerálu (jedná se o kvalifikovaný odhad provedený na základě mikroskopické analýzy).

- Naopak prokázání muskovitové formy slídy na základě jejich optických vlastností je obtížnější a vyžaduje značnou zkušenost.
- Optická polarizační mikroskopie na mikrometrických výbrusech slouží jako pomocná konfirmační a rozhodovací metoda pro práškovou RTG–difrakční analýzu.
- **Metody termické analýzy** dokáží velmi dobře kvantifikovat muskovitovou formu slídy, která se projevuje endotermním dehydroxylačním píkem v oblasti nad nebo kolem 700 °C (podrobnosti viz kapitola 6.2).
- Naproti tomu dehydroxylace biotické formy slídy nastává většinou až nad teplotou 1000 °C (tedy mimo běžně měřený teplotní rozsah).
- Na základě dehydroxylace lze termickou analýzou identifikovat nejběžnější alterační produkt biotitu – chlorit. Dehydroxylace chloritu často koliduje ve své manifestaci na termogravimetrickém záznamu s projevy jiných jílových minerálů (oblast kolem 500 °C).
- Přesná poloha dehydroxylačních píků slídových minerálů závisí na konkrétním složení minerálu a vazbách hydroxylových skupin. Proto se může pro jednotlivé lokální varianty daného fylosilikátového minerálu měnit. Z toho důvodu je vhodná kalibrace jevu na příslušnou mineralogickou lokalitu.
- Plocha separovaného píku příslušného jevu nebo hmotnostní úbytek na TG křivce je úměrný koncentraci daného minerálu za předpokladu, že není v daném teplotním oboru překryt jiným procesem.
- **Metody práškové RTG difrakční analýzy** umožňují určit kompletní fázové složení hornin.
- Na základě rozboru difrakčního vzorce a porovnání s databázovými údaji je možné určit typ minerálu, měřením intenzity difrakčních čar pak jeho poměrnou hmotnostní koncentraci.
- Správnost tohoto stanovení pro většinu minerálů se pohybuje v rozmezí  $\pm 2\%$  a je téměř konstantní v celém koncentračním oboru, což znamená, že s klesající koncentrací (hmotnostním zlomkem) dané fáze stoupá relativní nepřesnost stanovení. Stanovení bylo pro účely této metodiky provedeno na koncentračních řadách vzniklých ředěním referenčních vzorků křemičitým filerem.
- U souhrnného zastoupení fylosilikátů se jednotlivé nepřesnosti mohou sčítat.
- Opakovatelnost měření vyjádřená porovnáním dvou různých vzorků pocházejících z jedné matečné horniny, ale připravených rozdílným způsobem přípravy vzorku, prokázalo dobrou opakovatelnost měření (jeden operátor, jeden přístroj).
- Z výše uvedeného vyplývá, že všechny uvedené metody jsou použitelné pro stanovení slídových minerálů, (nebo jednotlivých typů). Nejuniverzálnější je metoda práškové RTG difrakční analýzy (PXRD), která dokáže i poměrně přesně stanovit množství zájmového minerálu, pokud je jeho podíl na fázovém složení větší než alespoň 5 %.

## 8. Seznam publikací, které předcházely metodice

STOKLÁSEK, S.; DAŠEK, O.; ŠPAČEK, P.; HEGR, Z.; KAŠPÁREK, M.; DUPUY, J.; ZRŮSTOVÁ, M.; HÝZL, P.; COUFALÍK, P.; VARAUS, M. Sledování vlastností drobného kameniva a jeho vlivu na funkční vlastnosti asfaltových směsí. In *Asfaltové vozovky 2017*. 1. České Budějovice: PRAGOPROJEKT, a.s., K Ryšánce 1668/16, 147 54 Praha 4, 2017. s. 1-9. ISBN: 978-80-906809-0-6. 2017.

STOKLÁSEK, S.; DAŠEK, O.; HEGR, Z. Reologické vlastnosti mastixové malty v závislosti na petrografickém původu filerických částic. In *Research, Development and Innovation in Transport – RDIT 2018*. 1. Ostrava. 2018.

## 9. Dedikace na projekt

Metodika byla zpracována v rámci řešení projektu Technologické agentury ČR s označením TH02020246 a názvem „Sledování vlastností drobného kameniva za účelem prodloužení životnosti asfaltových vozovek“.

## 10. Jména oponentů a názvy jejich organizací

Ing. Jiří Škrabka, Úsek kontroly kvality staveb, Ředitelství silnic a dálnic ČR

Ing. Milan Slaviček, tajemník týmu č. 6 pro asfaltové technologie za horka Sdružení pro výstavbu silnic, notifikovaná osoba, SILMOS-Q s.r.o.

## 11. Citovaná literatura

1. ČSN EN 13043: „Kamenivo pro asfaltové směsi a povrchové vrstvy pozemních komunikací, letištních a jiných dopravních ploch“, duben 2014.
2. Leichmann, J., Paták, R., Lom Jistec - Výzkumu suroviny pro výrobu drceného kameniva v lomu Jistec a následnou výrobu asfaltových směsí, Consultest Brno, zpráva č. 162/09/ZP, listopad 2009.
3. Wesselborg, H.H., Die Dauerhaftigkeit von Asphaltstraßen verbessern, Straßen & Tiefbau 2/2016, p. 26 dostupné z [https://baunetzwerk.biz/files/smfiledata/5/6/3/0/8/3/wesselborg\\_strbau.pdf](https://baunetzwerk.biz/files/smfiledata/5/6/3/0/8/3/wesselborg_strbau.pdf).
4. Hakim, H., Said, S., Glimmer i bitumenbundna beläggningar – Inverkan av fina, fria glimmerkorn (Mica in bitumen-bound coating – Impact of mica on mica free fine



- aggregate) , Swedish National Road and Transport Research Institute (VTI), VTI report 8-2003,. *Project Number 60731, Stockholm 2003.*
5. Miskovsky, K., Enrichment of fine mica originating from rock aggregate production and its influence on the mechanical properties of bituminous mixtures, *Journal of Materials Engineering and Performance*, October 2004, Volume 13, Issue 5, pp 607.
  6. Höbeda, P., Glimmer vägmateriäl Inverkan på egenskaper och analysmetoder för glimmerhalt. (Mica in road material - Impact on properties and analytical methods for mica content.), Statens väg- och trafikinstitut (VTI), Swedish Road and Traffic Research. *Institute, Linköping Sweden, VTI meddelande 527 (VTI report 527), 1987.*
  7. Bagampadde, U. (2005): Investigations on moisture damage-related behaviour of bituminous materials, Doctoral thesis, KTH Royal Institute of Technology Stockholm Sweden, comprehensive summary (Other academic). [http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?dswid=-7986&pid=diva2%3A14427&c=1&searchType=SIMPLE&language=en&query=Investigations+on+moisture+damage-related+behaviour+of+bituminous+materials&af=%5B%5D&aq=%5B%5B%5D%5D&aq2=%5B%5B%5D%5D&aqe=%5B%5D&noOfRows=50.&sortOrder=author\\_sort\\_asc&sortOrder2=title\\_sort\\_asc&onlyFullText=false&sf=all](http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?dswid=-7986&pid=diva2%3A14427&c=1&searchType=SIMPLE&language=en&query=Investigations+on+moisture+damage-related+behaviour+of+bituminous+materials&af=%5B%5D&aq=%5B%5B%5D%5D&aq2=%5B%5B%5D%5D&aqe=%5B%5D&noOfRows=50.&sortOrder=author_sort_asc&sortOrder2=title_sort_asc&onlyFullText=false&sf=all).
  8. Gregerová, M., Fojt, B. a Vávra, V., Mikroskopie horninotvorných a technických minerálů. 1. vyd. Brno, Moravské zemské muzeum, 2002. 315 s. monografie. ISBN 80-7028-195-2.
  9. Shelley, D., *Optical Mineralogy*, Elsevier Science Ltd a 2nd edition (June 1985), ISBN-10: 0444008381..
  10. Kloužková, A., Zemenová, P., Kloužek, J., Pabst, W., Termická analýza, Studijní materiály projektu grantového projektu FRVŠ 737/2012 typ A/a, „Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály“, VŠCHT. , 2012, dostupné <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf> .
  11. Blažek, A., Termická analýza, SNTL, vydání 1, 1972, Praha, ISBN 04-626-72.
  12. Mackenzie, R., C., (editor), *Differential Thermal Analysis. Vol. I.*, Academic Press. London and New York, 1970, ISBN-10: 0124644015.
  13. Földvári, M., *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice.* Geological Institute of Hungary, Occasional Papers, Volume 213, Budapest, 2001. ISBN 978-963-671-288-4.
  14. [https://en.wikipedia.org/wiki/Differential\\_scanning\\_calorimetry](https://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry).
  15. Snellings, R., Mertens, G. A, Elsen, J., *Supplementary Cementitious Materials. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 74, 211-278, 2012.

16. Mackenzie, R., C., (editor), Differential Thermal Analysis. Vol. I., Academic Press. London and New York, 1970, ISBN-10: 0124644015.
17. Čapková, P., Rtg difrakce v materiálovém výzkumu., Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně V Ústí nad Labem, září 2011, Dostupné z:  
[http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/MSS/Vyukove\\_texty\\_XRD.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf).
18. Zevin, L., S., Kimel, G., Quantitative X-ray diffractometry. Springer. New York, 1995, ISBN-13:978-1-4613-9537-9.
19. ČSN EN 1097-2, Zkoušení mechanických a fyzikálních vlastností kameniva - Část 2: Metody pro stanovení odolnosti proti drcení, srpen 2010.
20. Hernández, D. M., Fundamentals and Basic Optical Instruments, CRC Press, ISBN 9781498720748, November 2017, chapter XII, Microscopes (Malacara-Doblado, D., Téllez-Quiñones, D.). Dostupné na  
[https://www.researchgate.net/publication/322832672\\_Microscopes](https://www.researchgate.net/publication/322832672_Microscopes).
21. [https://cs.wikipedia.org/wiki/Skupina\\_chloritu](https://cs.wikipedia.org/wiki/Skupina_chloritu).
22. International Centre for Diffraction Data, stav 25.8.2018, Newton Square, Pensylvánie, USA, <http://www.icdd.com/>.
23. <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/technical-notes/TN130222DryPowderMethodDevelopment>.

METODIKA STANOVENÍ PŘÍTOMNOSTI A OBSAHU SLÍDOVÝCH MINERÁLŮ  
V KAMENIVU URČENÉM PRO VÝROBU ASFALTOVÝCH SMĚSÍ

**Příloha 1**

**Analýza biotitových horninových materiálů pomocí metody  
PXRD – práškové RTG difrakce**

## 1. Materiál

Za účelem provedení kvantitativní fázové analýzy byly dodány dva práškové vzorky označené:

- K065/17 – Pohled, biotitová hornina
- K069/17 – Pohled, hornina s biotitem

## 2. Metodika

Analýza byla provedena na Ústavu geologických věd PŘF Masarykovy university v Brně metodou práškové RTG-difrakce (PXR) na přístroji Panalytical Empyrean s Cu-anodou ( $\lambda K\alpha = 0,15418$  nm), 2-D pozičně citlivým detektorem (použitým v 1-D modu) a fixními divergenčními clonami při konvenční Bragg-Brentano parafokusační  $\Theta - \Theta$  reflexní geometrii. Krok:  $0,013^\circ 2\theta$ , čas na krok: 149 s, měřená úhlová oblast:  $5 - 80^\circ 2\theta$ , celková doba jednoho skenu: 3371 s. Vlastní kvantitativní fázová analýza byla provedena Rietveldovou metodou pomocí strukturních vzorů z databáze ICSD 2012.

Z obou vzorků byly dále zhotoveny mikroskopické preparáty v imerzní kapalině, které byly studovány v procházejícím světle pomocí polarizačního mikroskopu Olympus BX 51. Mikrofotodokumentace byla provedena fotoaparátem Canon EOS 40D, fotografie byly editovány v software Adobe Photoshop CS6.

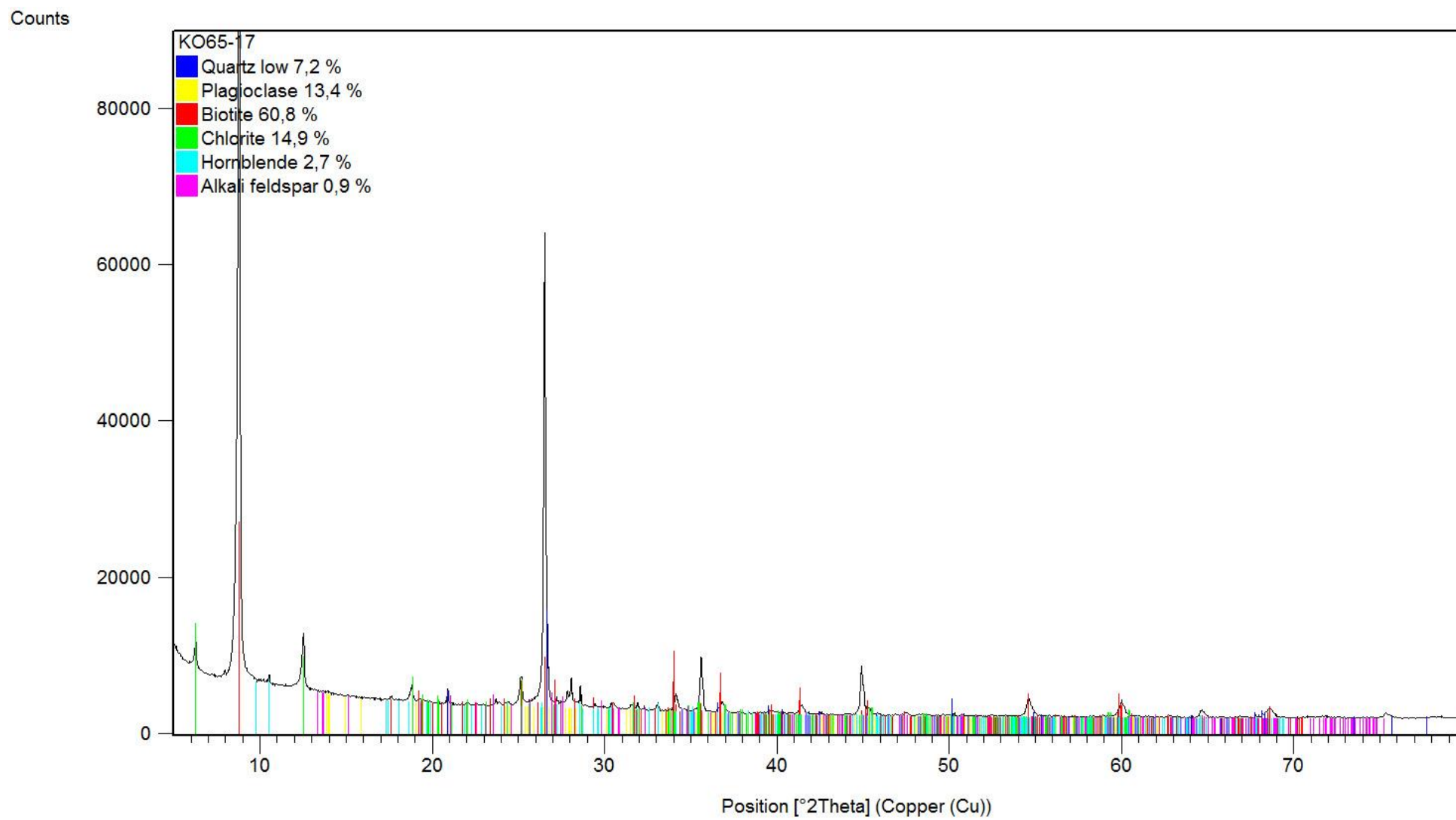
## 3. Výsledky

Kvantitativní fázové složení studovaných vzorků je uvedeno v tabulce P1.1 této přílohy, difraktogramy na obrázcích P1.1 a P1.2.

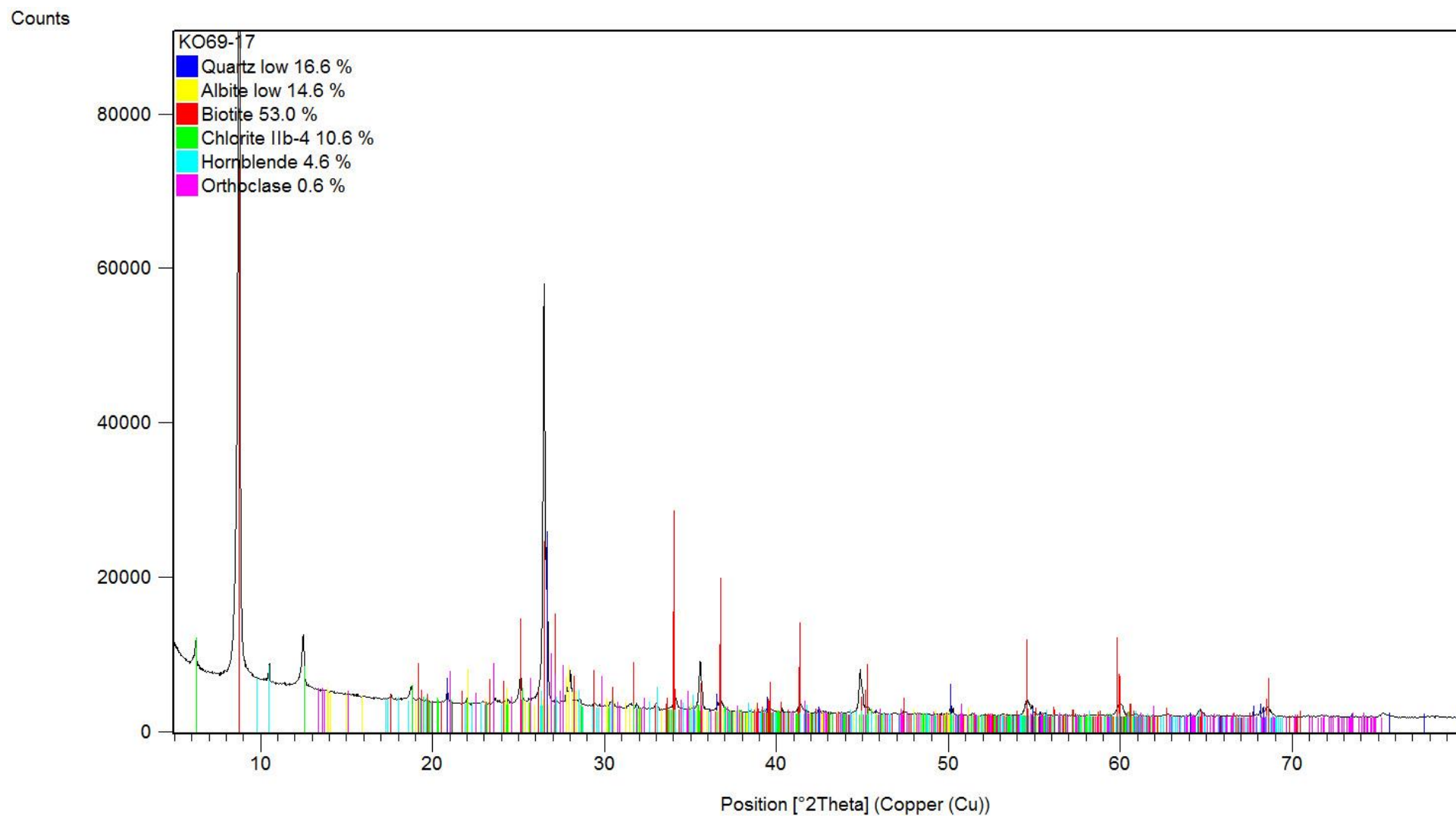
Minerál chlorit je v tomto v tomto případě převážně nebo zcela produktem přeměny biotitu. Lze očekávat, že se z hlediska fyzikálních vlastností bude chovat velmi podobně jako biotit. Při posuzování obsahu slídy (biotitu) ve vzorcích pro účely jejich použití pro experimenty lze zastoupení slídy uvažovat jako součet obsahů biotitu a chloritu. Výsledky PXR analýzy byly rámcově ověřeny pomocí polarizační optické mikroskopie. Práškové vzorky jsou homogenní, proto lze mikroskopické výsledky považovat za relativně reprezentativní, i když počet pozorovaných zrn je značně limitován. Odhad zastoupení „nečistot“ v biotitu odpovídá výsledkům PXR analýzy. V obou vzorcích byly mikroskopicky identifikovány opakní minerály v množství pod detekcí PXR. Pravděpodobně se jedná o minerály rudní. Mikrofotodokumentace je uvedena na obrázcích P1.3 až P1.6 této přílohy.

**Tab. P1.1:** Výsledky kvantitativní fázové analýzy v hmotnostních procentech, zaokrouhleno na jedno desetinné místo

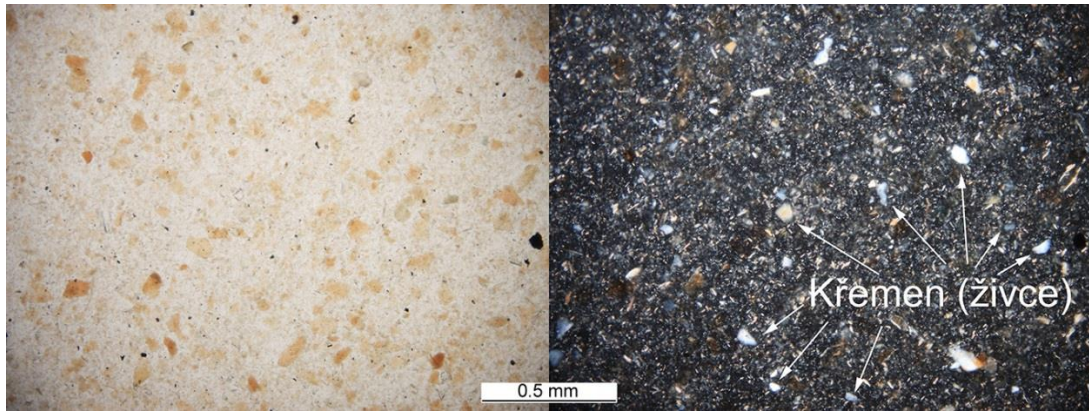
minerál/ vzorek	biotit	chlorit	křemen	plagioklasy (Na-Ca živce)	alkalické živce (K-Na živce)	amfibol (hornblend)
K065/17	60,8	14,9	7,2	13,4	0,9	2,7
K069/17	53,0	10,6	16,6	14,6	0,6	4,6



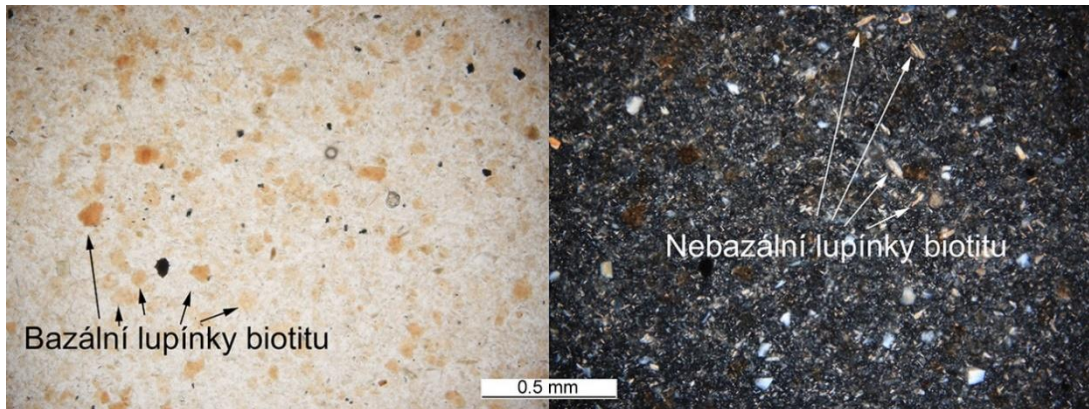
Obr. P1.1: Difraktogram vzorku K065/17



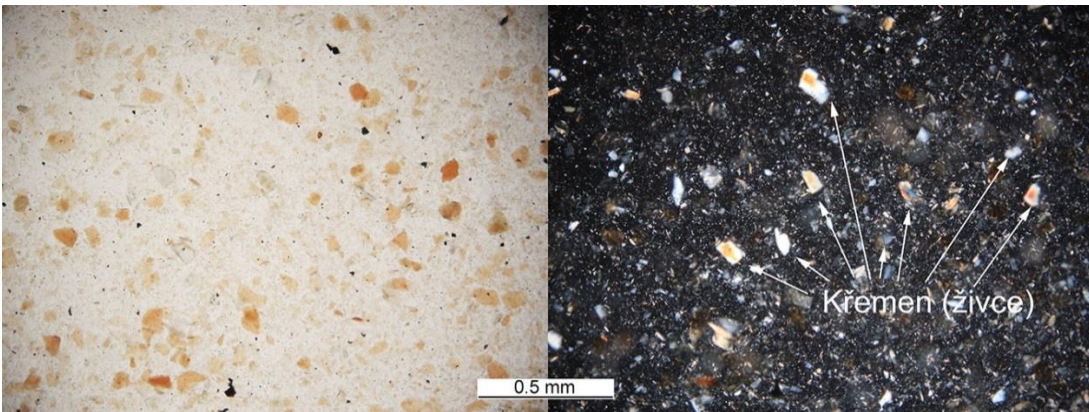
Obr. P1.2: Difraktogram vzorku K069/17



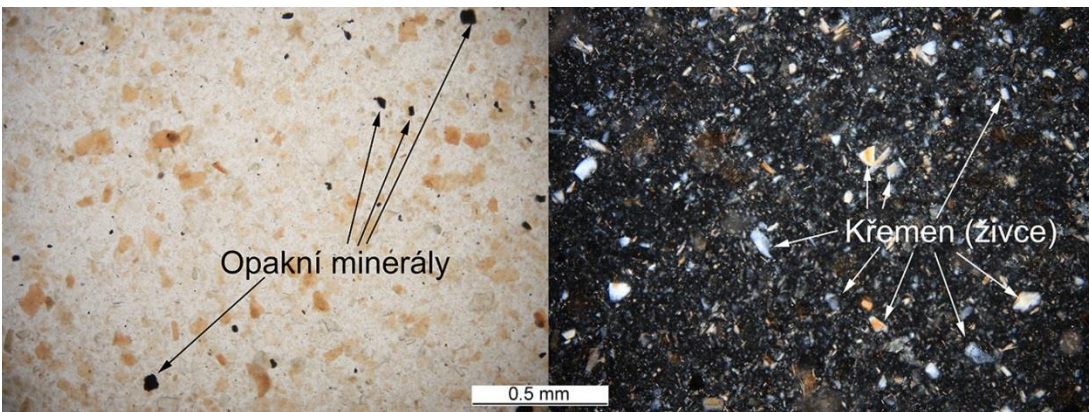
**Obr. P1.3:** K065/17 – mikrofotodokumentace; vlevo lineárně polarizované světlo (PPL), vpravo příčně polarizované světlo (XPL)



**Obr. P1.4:** K065/17 – mikrofotodokumentace; vlevo PPL, vpravo XPL



**Obr. P1.5:** K069/17 – mikrofotodokumentace; vlevo PPL, vpravo XPL



**Obr. P1.6:** K069/17 – mikrofotodokumentace; vlevo PPL, vpravo XPL

**METODIKA STANOVENÍ PŘÍTOMNOSTI A OBSAHU SLÍDOVÝCH MINERÁLŮ  
V KAMENIVU URČENÉM PRO VÝROBU ASFALTOVÝCH SMĚSÍ**

**Příloha 2**

**Souhrnné výsledky různých druhů hornin analyzované  
pomocí metody PXRD – práškové RTG difrakce**



**Tabulka P2.1:** Příklady petrografického složení matečných hornin zjištěného na základě RTG difrakce

Petrografické fázové složení komerčních hornin [% obj.]																						
Vzorek	Křemen	Plagioklas	Alkalický živec	Muskovit	Biotit	Suma slíd	Chlorit	Amfibol	Pyroxen	Olivín	Kalcit	Kaolinit	Hematit	Magnetit	Ilmenit	Granát (pyrop-almandin)	Kyanit	Titanit	Nefelin	Spinel	Sádrovec	Cellkem
Lokalita																						
Vzorek K001/17	38,2	35,5	8,2	11,4	1,8	13,2	3,7	-	-	-	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Vzorek K002/17	37,1	27,2	8,7	-	9,1	9,1	6,1	9,8	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Vzorek K003/17	64,3	13,5	1,2	14,1	0,3	14,4	4	-	-	-	-	1	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Vzorek K004/17	44,1	38,7	9,8	-	6,3	6,3	0,1	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	100
Vzorek K005/17	6,3	32,5	-	-	2,3	2,3	13,2	37,4		-	6,6	-	-	-	-	-	-	1,7		-	-	100
Vzorek K006/17	14,2	12,6	34,5	-	10	10	6,1	10,7	11,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Vzorek K007a/17	41,7	22	16,8	9,5	1,8	11,3	3,2	-	-	-	2,2	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Vzorek K007b/17	37	23	19,3	7,3	1,5	8,8	6,7	-	-	-	2,1	3,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Vzorek K009/17	38,9	24,2	17,2	-	10,4	10,4	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	-	-	-	-	100
Vzorek K011/17	34	43,9	11,4	4,1	3,1	7,2	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Vzorek K012/17	43,2	25,6	9	11,5	4,9	16,4	5,6	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Vzorek K013/17		28,6	-	-	0,1	0,1	-		40,3	13,3			0,2	3,2	0,2	-	-	-	12,8	1,3		100
Vzorek K079/17	24,4	14,6	21,6	-	18	18	12,3	6,5	-	-	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100

Pozn.: Výsledky RTG difrakce poskytují při použití standardů materiálu součet obsahu minerálů vyšší než 100 % ±0,1. V takových případech byla provedena úprava a jedna desetina procenta buď přidána k obsahu slídy, nebo odebrána z obsahu plagioklasu

