Západočeská univerzita v Plzni

FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: P0715D270026 Strojírenské technologie a materiály

DISERTAČNÍ PRÁCE

Stanovení metodiky a ověření postupů při zjišťování přítomnosti azbestových sloučenin v usazeninách zemin

Autor: **Ing. Štěpánka Jansová**

Školitel: **Prof. Dr. Ján Minár**

Akademický rok 2023/2024 V Plzni dne 12. 12. 2023

Obsah

1 ÚVOD A CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE 9
2 AZBEST 12
2.1 Historie azbestu 12
2.2 Silikáty: základní rozdělení a charakteristika 13
2.3 Fylosilikáty 15
2.3.1 Serpentiny 16
2.4 Inosilikáty 17
2.4.1 Amfiboly 18
2.5 Vlastnosti a využití azbestových vláken 19
2.6 Využití azbestových materiálů 23
2.7 Posouzení zdraví a rizika expozice 23
3 METODY A IDENTIFIKACE AZBESTOVÝCH VLÁKEN 26
3.1 Skenovací elektronová mikroskopie 26
3.2 Rentgenová difrakce 32
3.3 Infračervená a Ramanova spektroskopie 42
3.4 Metody termických analýz 47
3.5 Metoda distribuce velikosti částic 51
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 53
4.1 1. série vzorků 53
4.1.1 Odběr a příprava vzorků 54
4.1.2 Analýzy před žíháním 55
4.1.3 Žíhání, chladnutí 60
4.1.4 Analýzy po žíhání 61
4.1.5 Termická SDT analýza 78
4.1.6 Výsledky analýz 1. série vzorků 80
4.2 2. série vzorků 80
4.2.1 Odběr a příprava vzorků 81
4.2.2 Analýzy před žíháním 83
4.2.3 Žíhání, chladnutí 84
4.2.4 Analýzy po žíhání 84
4.2.5 Termická SDT analýza 97
4.2.6 Ramanova spektroskopická analýza 99
4.2.7 Výsledky analýz 2. série vzorků 103
5 DISKUSE VÝSLEDKŮ 105

6 PŘÍNOS PRÁCE 113
6.1 Přínos pro teoretické poznání 113
6.2 Přínos pro praxi 113
7 DALŠÍ NÁVRH VÝZKUMU V DANÉ OBLASTI 113
7.1 NORMA ČI DOPORUČENÝ POSTUP? 113
8 ZÁVĚR 115
9 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ 117
10 SEZNAM OBRÁZKŮ 124
11 SEZNAM ZKRATEK 128

PROHLÁŠENÍ O AUTORSTVÍ

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě písemnou práci ke státní doktorské zkoušce, zpracovanou na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci na téma:

„Stanovení metodiky a ověření postupů při zjišťování přítomnosti azbestových sloučenin v usazeninách zemin“

vypracovala samostatně, pod odborným dohledem školitele a s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této práce.

V Plzni dne:..... .....

Podpis autora

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala těm, kteří mi v době studií a tvorby této práce pomáhali, radili, či mě odborně vedli. Děkuji především kolegům, kteří mi byli dobrými a laskavými rádci a průvodci v těch pasážích, které byly pro mě nové či méně známé. Jsem vděčna Pavlovi Caltovi, Veronice Vavrůňkové, Lucii Nedvědové, Tomáši Kovaříkovi, Pavolovi Šuttovi, Rostislavu Medlínovi a hlavně Zdeňkovi Jansovi za jejich tolerantní přístup, za čas, který mi věnovali, za to, že byli ochotni mou práci číst stále dokola při sebemenší změně a že mi poskytli možnost konzultovat své téma s někým, kdo má na vědecké úrovni mnohem více zkušeností než já sama. Tito kolegové (a troufám si říci, že i přátelé) byli pro mě stěžejní a jejich cenné rady byly zásadní pro hladší průběh i záznam dílčích neméně důležitých úkolů potřebných pro sepsání jednotlivých kapitol této práce. Děkuji svému školiteli Jánu Minárovi za jeho odborné vedení při vytváření této disertační práce. Nejvíce ale děkuji svému muži a rodině za to, že jsem se mohla s vervou vrhnout do práce a i přes mateřské povinnosti mohla ve studiích pokračovat a to především díky jejich láskyplné a dlouhodobé podpoře. Děkuji svému manželovi za nekončící debaty nad mým tématem, nad azbestem, který mě na pár let zaujal a pohltil, nad rentgenovou difrakcí, která pro mě zprvu byla španělskou vesnicí. Děkuji za to, že mi někteří stále opakovali, že azbest není aktuální téma a já byla nucena se tématu věnovat mnohem víc, abych měla argumenty proto jim vysvětlit, že nemají pravdu.

FAKULTA STROJNÍ
ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY
V PLZNI

ANOTACE DISERTAČNÍ PRÁCE

Fakulta strojní Západočeské univerzity v Plzni ak.rok odevzdání: 2023/2024

AUTOR	*Ing. Jansová*	*Štěpánka*
STUDIJNÍ PROGRAM	*P0715D270026 – Strojírenské technologie a materiály*	
VEDOUCÍ PRÁCE	*Prof. Dr. Ing. Minár*	*Ján*
PRACOVIŠTĚ VEDOUCÍHO	Nové technologie-Výzkumné centrum Západočeské univerzity v Plzni	
NÁZEV PRÁCE	Stanovení metodiky a ověření postupů při zjišťování přítomnosti azbestových sloučenin v usazeninách zemin	

Počet stránek (A4 a ekvivalentů A4)

Celkem	128		**Textová část**	128		**Grafická část (přílohy)**	0

STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Práce se zabývá stanovením metodiky při zjišťování přítomnosti azbestových sloučenin v usazeninách zemin. Tato práce se snaží zdůraznit nutnost a potřebu zavést některé zahraniční postupy, metodiky či normy a zákony do naší legislativy a zajistit tím nejen osvětu populace, ale především její ochranu.
KLÍČOVÁ SLOVA	Azbest, metodika, SEM, RTG, Raman.

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
UNIVERSITY OF WEST BOHEMIA

SUMMARY OF DISSERTATION WORK

FAKULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
UNIVERSITY OF WEST BOHEMIA Submited: 2023/2024

Author	*Ing. Jansová*	*Štěpánka*
Study Programmes	*P0715D270026 – Engineering technology and materials*	
Supervisor	*Prof. Dr. Ing. Minár*	*Ján*
Instution/ Department	New technologies – research centre University of West Bohemia	
Title of the Work	Methodology and determination of asbestos minerals in the soil and sediments	

Number of pages

Total	128		**Part of Text**	128		**Attachment**	0

Brief Description of the Theme, Findings and Benefits	The thesis deals with the determination of the methodology in detecting the presence of asbestos compounds in soil sediments. This thesis seeks to highlight the necessity and need to introduce some foreign practices, methodologies or standards and laws into our legislation, thus ensuring not only the awareness of the population, but above all its protection.
Key Words	Asbestos, methodology, SEM, X-ray, Raman.

1 ÚVOD A CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE

Tato disertační práce se zabývá stanovením metodiky a ověřením postupů při zjišťování přítomnosti azbestových sloučenin v usazeninách zemin. Nezabývá se něčím, co doposud nebylo zkoumáno a analyzováno, ale snaží se přispět svou částí a výsledky do řešení celosvětového problému zvaného azbest. Azbest je karcinogenní látka s mutagenními účinky, která představuje riziko pro lidský organismus. Naproti tomu azbest vyniká mimořádnými vlastnostmi (odolnost proti vysokým teplotám, oxidaci, korozi, otěru, biologické degradaci, apod.) a byl používán desetiletí hlavně ve stavebnictví (především na výrobu protipožárních izolačních materiálů, azbestocementových panelů a nástřiků ocelových konstrukcí). Jeho použití sahá až do doby před naším letopočtem. Slovo azbest vychází z původního řeckého výrazu nespalitelný či nezničitelný, což zcela jasně vystihuje jeho základní znaky. Toto souhrnné pojmenování zastupuje celou skupinu přírodních křemičitanů s extrémně dlouhou vláknitou strukturou, která je prakticky nekonečně štěpitelná. Již po tisíciletí se azbest využíval pro praktické vlastnosti svých vláken. Jejich příměs zvyšovala teplotní odolnost a zároveň zajišťovala funkci rozptýlené výztuže například cementových výrobků. Spřádatelná vlákna zase byla využívána při výrobě nehořlavých tkanin nebo izolačních provazců. V průběhu doby tak nalezl azbest praktické uplatnění nejen ve stavebnictví a průmyslu, ale i třeba v potravinářství. Praktických a cenných vlastností má azbest opravdu mnoho a v této práci budou zmiňovány a diskutovány. Bohužel je také velmi nebezpečným a lidskému tělu škodlivým materiálem. Ač se osvěta zaměřená na škodlivost tohoto minerálu stále rozšiřuje, většina světové populace doposud žije v oblastech s neregulovaným užíváním azbestu. Do dnešního dne přistoupilo k vyhlášení úplného zákazu všech forem azbestu přibližně 70 států (z toho více než polovina se jich nachází v Evropě). Všechny typy vláknitého azbestu jsou ze strany Mezinárodní zdravotnické organizace (WHO) aktuálně evidovány jako prokázaný lidský karcinogen. Na druhou stranu má azbest natolik přínosné, hodnotné a zcela specifické vlastnosti, že je třeba tento zajímavý materiál i nadále zkoumat, zjišťovat jeho možnosti, výhody i úskalí, ať už pro další případné možnosti jeho použití nebo pro pochopení některých fyzikálních dějů pramenících z geologických procesů a přírodních i vývojových etap.

Z výše uvedeného vyplývá potřeba prohloubené výzkumné experimentální činnosti, zaměřené cíleně na sledování a zkoumání specifických vlastností azbestu, pochopení původu i biologických účinků azbestu na životní prostředí a následně člověka, stejně tak na zkoumání vláken nahrazujících azbest. Technické, ale především ekonomické důvody tento přechod na náhradní materiály za azbest stěžují, protože na nahrazující látky se kladou velké nároky – nejen technologické a ekonomické, ale i nároky na jejich biologickou bezchybnost. Mnoho vědeckých týmů na celém světě řeší ještě nezodpovězené otázky biologických účinků azbestu, hlavně jeho neznámého mechanizmu účinku na buněčné a molekulové úrovni a mechanizmu vzniku onemocnění především dýchacího ústrojí v důsledku jeho krátko- i dlouhodobé expozice. Světové organizace se stále snaží najít a navrhnout celkovou politiku řešení otázky týkající se expozice průmyslným či přírodním vláknitým prachem v životním prostředí, která by zahrnovala tyto postupy: jak měřit (koncentraci vláken, jejich konkrétní typy), kde měřit (vytipovat místa nejvíce exponovaných oblastí), jaké opatření zavést ke snížení koncentrace,

a které právní předpisy je potřebné přijmout na snížení koncentrace azbestových vláken a jiných vláknitých struktur v životním prostředí.

Proto vzniká tato disertační práce, aby pomohla přispět k celosvětové snaze o úplné poznání materiálu azbest a všech procesů a dopadů, které provází jeho vznik, zpracování a likvidaci, případně jeho náhradu či znovunalezení možnosti jeho bezpečného použití. Cílem je shrnout aktuální poznatky týkající se rozsáhlé problematiky výskytu azbestu obecně i v Plzeňském kraji, stanovení vhodné metodiky pro zjišťování přítomnosti azbestu v usazeninách zemin v dané lokalitě na základě experimentálních analýz motivovaných analýzami v jiných státech a přesné určení jednotlivých typů azbestů ze sérií vzorků.

Dovoluji si podotknout, že tato disertační práce se snaží nalézt vlastní cestu výzkumu a není to práce, která by vycházela z geologického studia lokality, z geologických norem, předpisů či zásad pro odběry vzorků a jejich následné zpracování. Tato práce vzniká jako samostatný krok studenta strojní fakulty, který se na pojem azbest dívá z pohledu materiálového inženýrství a snaží se nalézt osobitou cestu k tomu, jak snadno, efektivně a ekonomicky dostupně analyzovat půdní sedimenty s podezřením na výskyt azbestových minerálů. Dále se tato práce snaží zdůraznit nutnost a potřebu zavést některé zahraniční postupy, metodiky či normy a zákony do naší legislativy a zajistit tím nejen osvětu populace, která bohužel v naší zemi chybí, ale především její ochranu. Proto je ale třeba udělat mnohem víc a je k tomu třeba mezioborová spolupráce především materialistů, geologů, lékařů a odborníků na životní prostředí. Je nutné začít o problému „azbest v půdách“ více veřejně mluvit, zmapovat výskyt těchto minerálů právě s ohledem na jejich přirozený vznik a výskyt v horninách, zohlednit těžbu a její dopad na okolí a populaci. Tato práce si klade za cíl poukázat na neřešený problém, který způsobuje vážné zdravotní komplikace, nemoci a v těch nejhorších případech i smrt.

Práce je členěna do jedenácti základních oddílů, z nichž první až třetí tvoří teoretickou část, čtvrtý oddíl je věnován experimentální části pro obě měřené série vzorků, pátý až osmý oddíl je věnován diskusi výsledků, pohledu medicíny a závěru a devátý až jedenáctý oddíl pak obsahuje seznam použitých zdrojů, obrázků a zkratek pro tuto práci. Teoretická část seznamuje s obecným popisem a charakteristikou přírodních vláknitých materiálů nazývaných azbest, dále je zaměřena na metody a postupy zjišťování přítomnosti azbestu v usazeninách zemin, kde detailně jednotlivé použité experimentální metody popisuje. Zvláštní důraz je kladen na rentgenovou difrakci, která se stala hlavní metodou pro analýzu vzorků. Experimentální část je věnována studiu sérií vzorků odebraných v jedné lokalitě kolem Plaské přehrady a zkoumaných za účelem potvrzení výskytu azbestiformního materiálu, stanovení vhodné metody zkoumání a následné určení konkrétního typu azbestu. Dále je experimentální část zaměřena na interpretaci naměřených výsledků a jejich zhodnocení na základě porovnávání s již přístupnými daty.

Hlavní cíle této disertační práce tedy jsou:

1. shrnutí aktuálních poznatků týkajících se rozsáhlé problematiky výskytu azbestu obecně i v Plzeňském kraji

2. stanovení vhodné metodiky pro zjišťování přítomnosti azbestu v usazeninách zemin v dané lokalitě na základě experimentálních analýz motivovaných analýzami v jiných státech včetně jednotlivých kroků přípravy

3. přesné určení jednotlivých typů azbestů ze sérií vzorků

4. zhodnocení jednotlivých metod či jejich kombinací z hlediska:
    a. náročnosti přípravy vzorků
    b. složitosti
    c. časové náročnosti
    d. finanční nákladnosti

Zpracovávané téma této disertační práce je motivováno aktuálními výzkumy v oblasti identifikace nebezpečných vláknitých agregátů hornin, mezi něž patří přirozeně se vyskytující azbest (NOA) a zjišťování lokalit výskytu s důrazem na životní prostředí a ochranu zdraví populace. [94,95,96] Ve zmíněných výzkumech není popsán detailně jak odběr vzorků, tak jejich příprava, jednotlivé dílčí kroky tohoto postupu (které jsou zcela zásadní pro požadované výsledky nezatížené faktem, že půdní sedimenty jsou mnohafázovým systémem), ani nejsou popsány rozdíly mezi jednotlivými metodami, jejich výhody či úskalí či vhodnost určitých kombinací metod. Tuto méně známou a téměř nedefinovanou část výzkumu se snaží objasnit tato disertační práce. Bere si za cíl popsat jednotlivé kroky odběru, přípravy vzorků a postupy jednotlivých analýz tak, aby výsledkem byla poměrně jednoduchá, jasná, kvalitní a přitom cenově dostupná identifikace azbestiformních minerálů z půdních sedimentů za účelem přesného určení konkrétního typu azbestu.

2 AZBEST

2.1 Historie azbestu

Azbest (česky osinek) je komerční název pro skupinu přírodních vláknitých materiálů (*Obrázek 2-1*), které jsou a byly průmyslově zpracovávané a používané především ve 20. století. Tyto přirozeně se vyskytující hořečnaté nebo vápenato - hořečnaté křemičitany tvoří dvě základní skupiny a to serpentiny a amfiboly. Azbestové minerály se ze 40 – 60 % skládají z křemíku, zbylou část tvoří oxidy železa, hořčíku a ostatních kovů. Společnou vlastností všech azbestů je vláknitá struktura, délka vlákna mnohonásobně převyšuje jejich průměr. Azbest je žáruvzdorný, nehořlavý, odolný vůči chemikáliím, je pevný, pružný, ohebný a má dobré elektroizolační vlastnosti. Díky svým mimořádným vlastnostem (odolnost vůči vysokým teplotám, oxidaci, korozi, otěru, biologické degradaci, kyselinám a zásadám, síle v tahu,…) se desítky let používal v automobilovém, stavebním, loďařském, leteckém a kosmickém průmyslu na výrobu žáruvzdorných a hlukových izolací, brzdových obložení motorových vozidel, nehořlavých textilií, materiálů odolných vůči kyselinám, zásadám, atd. [1,2,3,4].

Obrázek 2-1: Přírodní vzorek azbestu [5].

První zaznamenané použití azbestu se datuje kolem roku 2500 let př. n. l. během nové doby kamenné. Archeologické nálezy z mnoha míst po celém světě ukazují, že byl azbest poprvé použit právě během tohoto období. Využíval se pro zpevnění keramiky a jí podobným materiálům. Azbestová hornina byla těžena a ručně drcena, čímž se uvolnilo azbestové vlákno, které se následně přidávalo k jakémukoliv materiálu, který bylo třeba zpevnit [6].

Název azbest dali tomuto materiálu Řekové a ve starořečtině znamená neuhasitelný. Staří Řekové a Egypťané azbest používali poměrně hojně, přidávali ho do materiálu na výrobu knotů pro svíčky nebo do látky, která byla určena k provádění mumifikací. Je to jeden z důkazů, že právě staří Řekové jako první zaznamenali nízkou tepelnou vodivost azbestu a jeho značnou odolnost vůči ohni a kyselinám. Kromě Řeků a Egypťanů používalo azbest a jeho vlákna mnoho dalších zemí po celém světě (například Čína, Indie, atd.). Během doby Římské říše to byli Římané, kdo zaznamenal potenciální negativní účinky vdechování azbestu na zdraví člověka. I tak ho ale používali pro mnohé různé účely. Římané nazývali azbest „amiantus“, což znamená neznečištěný. Během středověku se azbest stal ještě více populární. Byly s ním prováděny experimenty a jeho využití se značně rozšířilo. Byl tkán do látkových podšívek pod brnění, používal se k výrobě papíru pro psaní, a podobně. Ke konci středověku se zdálo, že používání azbestu upadá [6].

V polovině 19. století se pak jeho používání opět začalo rozšiřovat. Používal se zejména jako izolace potrubí, kotlů a topenišť v parních lokomotivách. S rychlým rozvojem železničního a následně loďařského průmyslu rostlo tedy značným tempem i používání azbestu. Byl sice drahý, ale natolik efektivní, že jeho popularita rychle stoupala. Azbest byl najednou považován za zázračný materiál, který bylo možné použít téměř na cokoliv. Postupně se těžba stala pokročilejší a náklady na azbest se začaly snižovat. Díky rychlému vývoji průmyslu a těžby, začala masová výroba materiálů obsahujících azbest. Ten se tím stal cenově velmi dostupným a o to více žádoucím. Bylo odstartováno hromadné používání azbestu v budovách, kde se využíval na celou škálu produktů (obkladové panely, fasády, střešní krytiny, podlahy, stropy, izolace, apod.) [6].

Ke konci první světové války bylo v několika studiích pozorováno, že dělníci pracující s azbestem umírají v nepřirozeně mladém věku. První diagnóza azbestózy byla provedena v roce 1924. Další studie provedené na dělnících pracujících s azbestem ukázaly, že 25 % z nich mělo plicní onemocnění související s azbestem. Postupně byly zavedeny zákony, které se snažily vymýtit tato předčasná úmrtí související s azbestem. Navzdory zdravotním obtížím, které azbest způsoboval, se i nadále hojně využíval a to především proto, že byl z hlediska nákladů efektivnější než jiné materiály. V polovině dvacátého století byl azbest používán v mnoha zemích světa ve velmi široké škále a v podstatě se jednalo o jeho největší rozmach. Byl používán nejen v mnoha produktech pro stavební průmysl, ale byl nalezen ve všem od kosmetiky, přes hnojiva, vysoušeče vlasů, žehličky až po cigaretové filtry a další produkty běžně a každodenně používané člověkem [6,7].

V současné době panuje celosvětová snaha o to, aby došlo ke sjednocení zákonů v oblasti používání azbestových materiálů ve všech odvětvích průmyslu pro jeho nebezpečnost. Na druhou stranu je ale některé druhy azbestových minerálů třeba nadále zkoumat a zjišťovat nové možnosti jejich využití bez rizika zdravotních komplikací pro člověka.

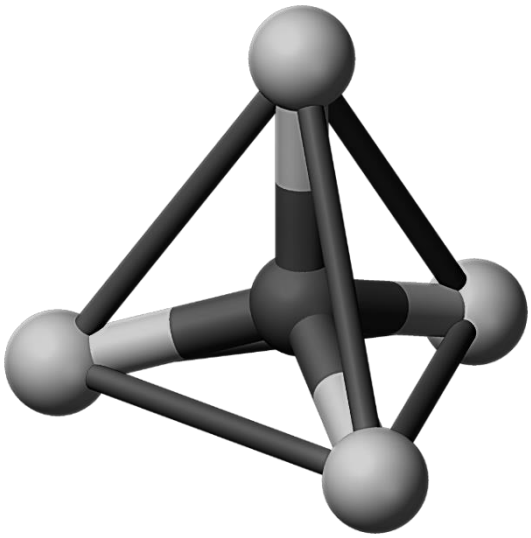
2.2 Silikáty: základní rozdělení a charakteristika

Azbest je podskupinou vláknitých minerálů – silikátů, a proto bude v této podkapitole představena jejich základní charakteristika a rozdělení. Silikáty vytváří cca 1050 minerálů, tj. 26% známých minerálů. Jsou vůbec nejdůležitější skupinou minerálů a podle kvalifikovaných odhadů tvoří asi 75% zemské kůry, spolu s křemenem (který je jim

strukturně blízký) dokonce asi 95%. Představují velmi důležitou skupinu nerostných surovin [8,9].

V přírodních podmínkách vzniká největší množství silikátů během magmatických procesů. Ten zahrnuje vznik magmatu natavením nebo roztavením pevných hornin, jeho výstup do svrchních částí zemské kůry (případně až na zemský povrch), jeho diferenciaci a krystalizaci. Magma je přírodní, zpravidla silikátová tavenina. Hlavními složkami magmatu jsou SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, CaO, MgO, Na_2O a K_2O; v určitém množství je v magmatické tavenině rozpuštěna i voda [8,9].

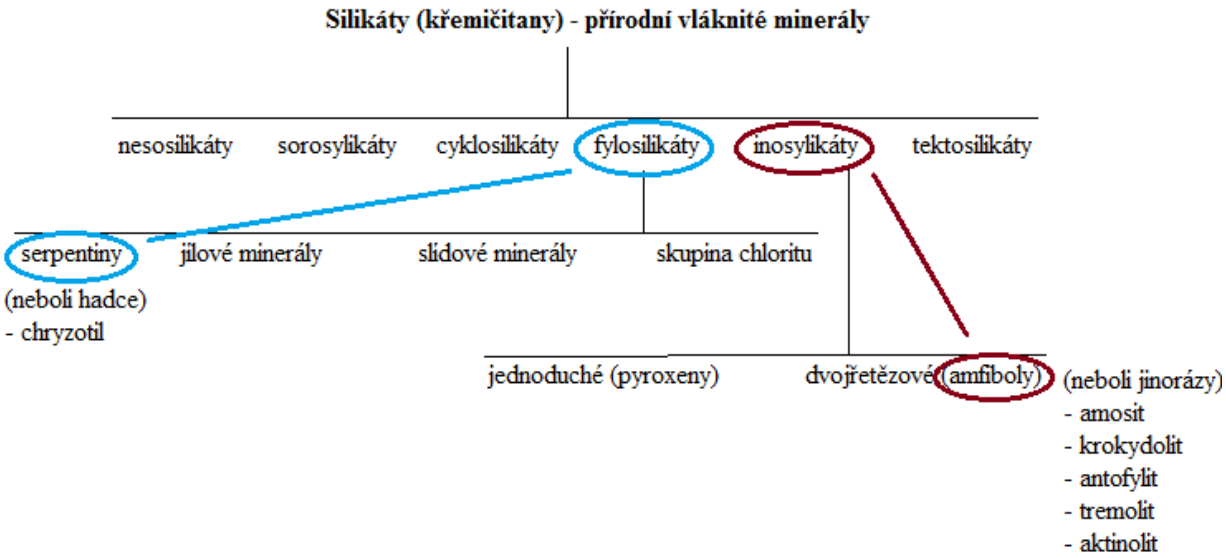
Základní stavební jednotkou struktury silikátů je křemíko - kyslíkový tetraedr $[SiO_4]^{4-}$, jak ukazuje *Obrázek 2-2*. Je tvořen středovým kationtem Si^{4+}, který je pravidelně obklopen čtyřmi kyslíkovými anionty O^{2-}. Tetraedry jsou ve struktuře silikátů přítomny buď samostatně nebo se spojují do větších celků. Vazba dvou sousedních tetraedrů se děje prostřednictvím jednoho společného kyslíkového aniontu (vrcholu tetraedru). Ostatní stavební částice – kationty, "cizí" anionty (např. $(OH)^-$, F^-, O^{2-}, S^{2-}, Cl^- atd.), molekuly vody se nacházejí v "mezerách" struktury mezi tetraedry. Jako kationty nejčastěji vystupují Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, méně často Li, B, Be, Mn, Ti, Zr, Cs, Sr, Y, Zn, Cu atd. [8,9].



Obrázek 2-2: Vzhled čtyřstěnu (tetraedru) SiO_4 ,který je tvořen středovým kationtem Si^{4+} a pravidelně obklopen čtyřmi kyslíkovými anionty O^{2-} [9].

Způsob spojování tetraedrů ve strukturách silikátů je kritériem pro jejich klasifikaci. Dle způsobu sdružování čtyřstěnů rozlišujeme 7 skupin silikátových minerálů, přičemž azbesty spadají do následujících dvou: inosilikáty (inós–řecky vlákno) a fylosilikáty (fýllon–řecky list). Podrobné a přehledné dělení silikátů a následně azbestů znázorňuje *Obrázek 2-3.* Struktura silikátových minerálů může být vláknitá nebo nevláknitá. Azbestové minerály, které rostou ve dvou nebo třech směrech a spíše se štěpí na menší části (fragmenty) a ne na jednotlivá vlákna, jsou klasifikována jako „neazbestiformní" typ azbestu, přičemž tyto minerály i tak mohou mít stejný chemický vzorec jako „azbestiformní" typ. Pojem „azbestiformní" typ azbestu se vztahuje pouze na křemičitany, které se vyskytují

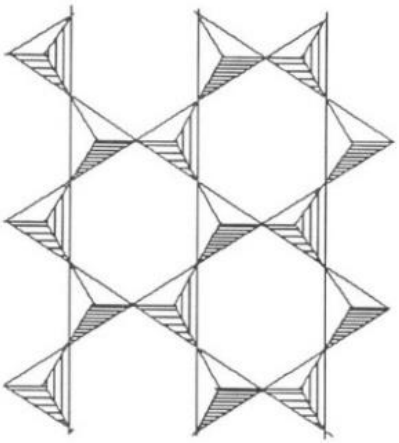
v polyfilamentozních svazcích a které se skládají z extrémně flexibilních vláken s relativně malým průměrem a velkou délkou. Tato vlákna jsou snadno oddělitelná od hostitelské matrice nebo je lze štěpit na tenčí vlákna, která jsou dostatečně flexibilní, aby se mohla stáčet, a makroskopicky se podobají organickým vláknům, jako jsou vlákna celulózy. Specifickou vlastností azbestu je tedy jeho sklon vytvářet dlouhé, tenké, vláknité struktury, které mají tendenci se štěpit po délce [8,9,10].



Obrázek 2-3: Přehledné dělení silikátů a azbestů.

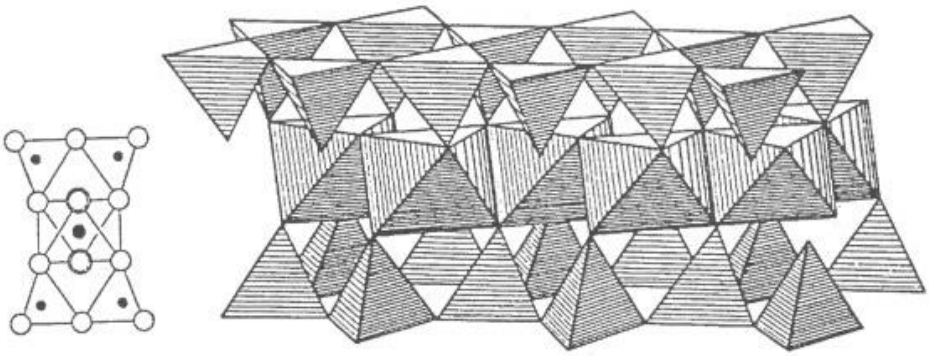
2.3 Fylosilikáty

Fylosilikáty neboli vrstevné silikáty s plošnou vazbou tetraedrů (*Obrázek 2-4*) jsou tvořeny plochými vrstvami sdílených tří nebo čtyř atomových molekul SiO_4 tetraedrického tvaru. Tyto silikáty vznikají z bazických magmat chudých na křemík, přeměnou z jiných křemičitanů. Jsou nerozpustitelné a jen velmi těžce tavitelné. Vrstvy tetraedrů tvoří rovinnou síť. Kationt křemíku bývá obklopen 4 anionty kyslíku v rozích tetraedru (někdy je možné, že místo kyslíku mohou obsahovat OH^- skupinu). Kyslíky po okrajích jsou sdíleny sousedními tetraedry. Tetraedry SiO_4 sdílejí obyčejně 3 ze svých kyslíkových aniontů s okolními tetraedry, přičemž dva sousední tetraedry nemají společné nikdy více než 2 anionty. Každý čtyřstěn je spojen se třemi dalšími. Křemík v této vrstevné struktuře tvoří vrcholy šestiúhelníků. Nesdílené anionty kyslíku (obvykle 1 v každém tetraedru) se nacházejí nejčastěji na jedné straně rozvrstvené struktury. Jejich chemické složení přímo ovlivňuje jejich barvu a i pleochroické barvy, mezi dalšími je ovlivněn i index lomu, který se pohybuje v rozmezí mezi 1,59 až po 1,74 [9,10,11,21].



Obrázek 2-4: Schéma tetraedrické sítě složené z tetraedrů SiO_4 ve skupině fylosilikátů[11].

Zmíněné anionty mají volné chemické vazby schopné vázat kationty kovů a dalších prvků. Vrstvy tetraedrů se tímto způsobem mohou navzájem spojovat a tvořit tak vrstevné struktury. Součástí struktur mohou být i oktaedry (*Obrázek 2-5*), jejichž centrálním kationtem jsou často kovy. Středy koordinačních oktaedrů kolem kovových kationtů jsou obsazovány Fe^{2+} nebo Al^{3+}, v menší míře také dalšími ionty, např. Li, Ti, V, Cr, Mn, Ni. Mezi jednotlivými vrstvami jsou slabší vazby než mezi anionty ve vrstvách. Fylosilikáty je proto možné snadno štěpit podél těchto vrstev, které jsou často jejich jedinou přednostní štěpnou rovinou [9,10,11]



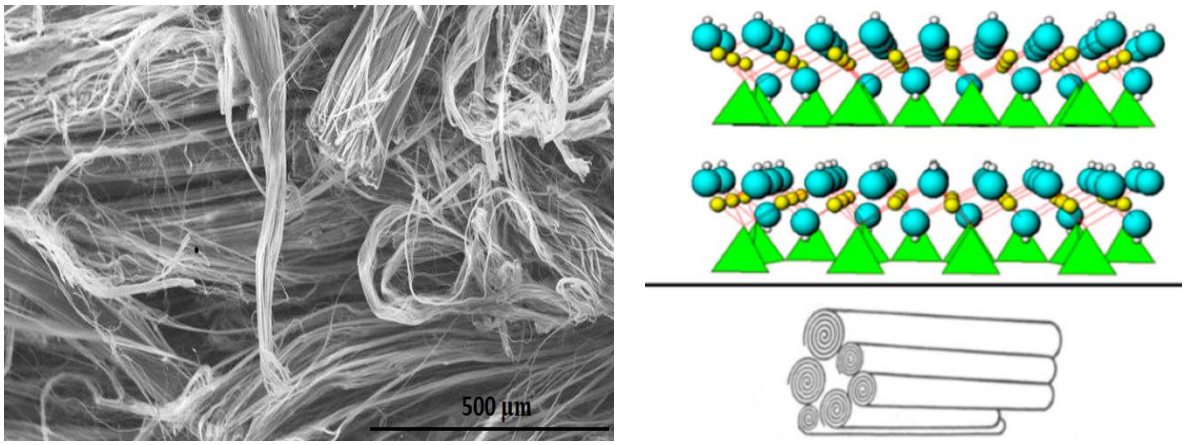
Obrázek 2-5: Řetězce tetraedrů SiO_4 ve skupině fylosilikátů: spojení dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou a jedné oktaedrické sítě [55].

2.3.1 Serpentiny

Serpentiny jsou křemičitany hořčíku, popřípadě hliníku či dalších prvků, s OH skupinou. Jsou podskupinou fylosilikátů, které zároveň tvoří jednu ze dvou základních skupin azbestových materiálů. Minerál serpentin se nejčastěji vyskytuje jako horninotvorný minerál, který vzniká hydrotermální přeměnou peridotitů neboli olivínovců. Do serpentinové skupiny minerálů, jejíž odrůdy se vyskytují na mnoha místech po celém světě, patří chryzotil. Chryzotil (*Obrázek 2-6*) je hydratovaný křemičitan hořečnatý a jeho stechiometrické chemické složení může být uvedeno jako $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Geotermální procesy, které vytvářejí formace chryzotilových vláken, však obvykle zahrnují společné

ukládání různých dalších minerálů. Tyto minerální nečistoty zahrnují: brucit Mg ($(OH)_2$), magnetit (Fe_3O_4), kalcit ($CaCO_3$), dolomit ($(Mg, Ca)(C0_3)_2$), chloritan ($(Mg, Al, Fe)_{12}Si_8O_{20}(OH)_{16}$) a mastek ($Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$). Chryzotil se obvykle vyskytuje v podobě vláknitých až plstnatých agregátů, tzv. chryzotilových azbestů a jeho vlákna se vyskytují jako žíly v ultramafických horninách a v dolomitických kuličkách. Tyto horniny, obsahující olivín, pyroxeny bohaté na Mg a amfiboly, jsou nejprve změněny hydrotermálními procesy za vzniku serpentinových minerálů; v pozdějším metamorfním procesu jsou serpentiny částečně znovu rozpuštěny a krystalizují jako chryzotilní vlákna. Obecně se pozoruje, že chemické složení vláknité fáze úzce souvisí se složením okolní horninové matrice. Chryzotilová vlákna mohou být extrémně tenká, přičemž každé jedno vlákno má průměr přibližně 25 nm [12].

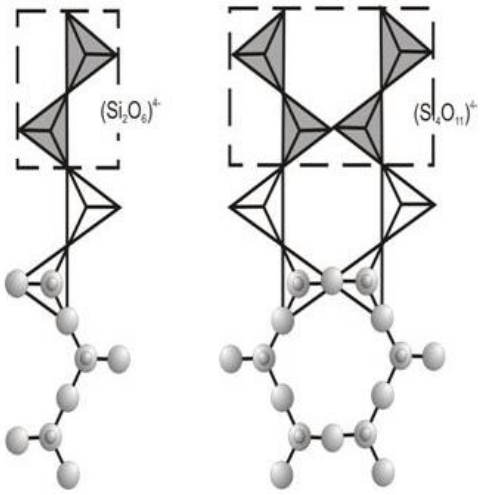
Většina průmyslových chryzotilových vláken se získává z ložisek, kde mohou délky vláken dosáhnout několik centimetrů (cm), ale nejčastěji nepřesahují 1 cm. Průmyslová chryzotilová vlákna jsou agregáty těchto jednotkových vláken, která obvykle vykazují průměry od 0,1 do 100 nm; jejich délky se pohybují od zlomku milimetru (mm) do několika centimetrů, ačkoli většina použitých chryzotilových vláken je kratší než 1 cm [12,18].



Obrázek 2-6: Vlevo: morfologie vlákna serpentinového typu azbestu [12], vpravo: zeleně – tertaedry SiO_4, vrstva oktaedrů (žlutě – kationty Mg + modře a bíle: skupina OH^-) [107].

2.4 Inosilikáty

Inosilikáty jsou silikáty s řetězovou vazbou tetraedrů tvořící nekonečné jednoduché řetězce (pyroxeny) a nekonečné dvojité řetězce tetraedrů (amfiboly). Mají křemíko-kyslíkovou kostru tvořenou z tetraedrů $[SiO_4]^{4-}$, spojených vždy protilehlými rohy se dvěma dalšími tetraedry tak, že vytvářejí nekonečné řetězce (*Obrázek 2-7*). Řetězce mohou být jednoduché, dvojité nebo vzácněji i vícenásobné a jsou ve struktuře uloženy navzájem rovnoběžně. Tetraedry jsou kolem osy řetězce různě natočeny. Hlavními kationty inosilikátů jsou Fe, Mg, Mn, ale také Al, Ca a Na.



Obrázek 2-7: Řetězce tetraedrů SiO_4: skupina pyroxenů – jednoduchý řetězec, skupina amfibolů – dvojitý řetězec [8,43].

Toto uspořádání podmiňuje existenci slabších vazeb mezi oběma strukturními komplexy, což se odráží na některých fyzikálních vlastnostech, např. štěpnosti. Mezi nejvýznamnější typy struktur inosilikátů patří struktury s jednoduchými dvojčlánkovými silikátovými řetězci, kde poměr Si:O je 1:3 a aniontová část je obvykle prezentována jako $(Si_2O_6)^{-4}$ (příklad pyroxenů). Druhou velkou skupinou jsou struktury s dvojitými dvojčlánkovými silikátovými řetězci, ve kterých je poměr Si:O = 1:2,75 a typickou aniontovou skupinou je $(Si_4O_{11})^{-6}$ (příklad amfibolů) [9,11,21]

2.4.1 Amfiboly

Jednou ze skupin inosilikátů jsou amfiboly. Jsou to minerály běžně se vyskytující v celé zemské kůře. Chemické složení amfibolů odráží složitost prostředí, ve kterém se formovaly a může se velmi lišit s ohledem na jejich hlavní a stopové prvky stejně jako další vlivy (např. kontinuální metamorfózu), které se na vzniku amfibolů podílely. Chemické vzorce těchto minerálů jsou díky zmíněným informacím jen orientační a idealizované. Chemické složení minerálů amfibolu lze reprezentovat jako:

$$A_{0-1}, B_2C_5T_8O_{22} (OH, O, F, Cl)_2,$$

A = Na, K,

B = Na, Ca, Mg, Fe^{+2}, Mn, Li,

C = Al, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Ti, Mg, Mn, Cr,

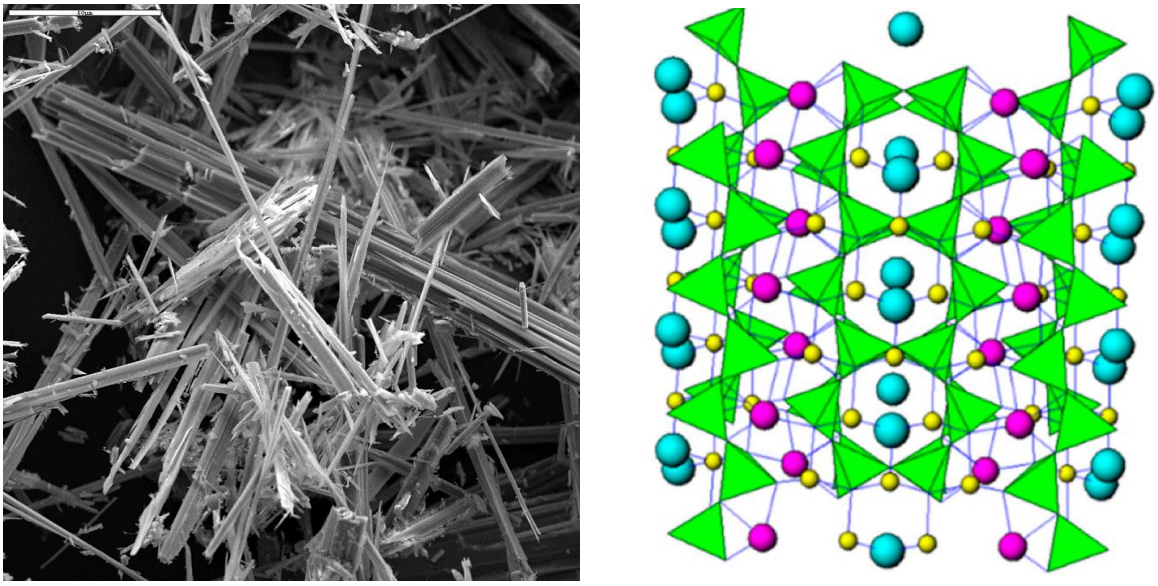
T = Si, Al,

kde A, B, C představuje kationtová místa v krystalové struktuře [15]. Z tohoto obecného znázornění lze chemické složení amfibolů uvést následovně:

Tab.2-1: Přehled typů amfibolů a jejich registračních čísel [52,55].

Jméno	Vzorec	Registrační číslo
amosit (grunerit)	$(Fe^{+2})_2(Fe^{+2},Mg)_5Si_8O_{22}(OH)_2$	[12172-73-5]
krokydolit (riebeckit)	$Na_2(Fe^{+2},Mg)_3Fe^{+3}Si_8O_{22}(OH)$	[12001-28-4]
antofylit	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$	[17068-78-9]
tremolit	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	[14567-73-8]
aktinolit	$Ca_2(Mg,Fe^{+2})Si_8O_{22}(OH)_2$	[12172-67-7]

Z příslušných složení lze vlákna amfibolu (*Obrázek 2-8*) považovat za řadu minerálů, ve kterých je postupně jeden kationt nahrazen jiným. Například tremolit a aktinolit lze považovat „za příbuzné“, protože se ve složení liší pouze přítomností železa (hořčík v tremolitu je částečně nahrazen dvojmocným železem v poloze „C“, čímž se získá aktinolit). Podobná situace nastává i v dalších případech amfibolů [15].



Obrázek 2-8: Morfologie vlákna amfibolového typu azbestu [14], *vpravo: struktura vlákna: zeleně – tetraedry SiO_4 (dvojitý řetězec), žlutě a fialově: kationty Na, Ca, Mg, Fe^{2+} nebo Fe^{3+} [107].*

2.5 Vlastnosti a využití azbestových vláken

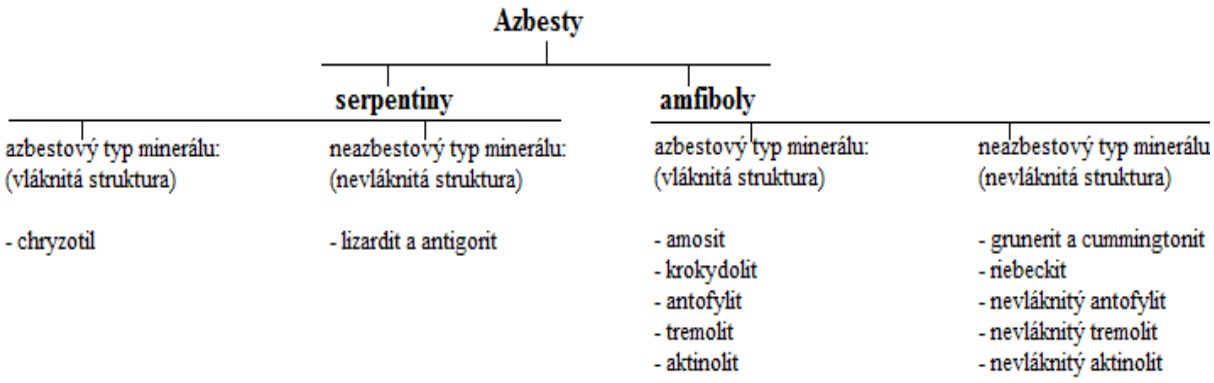
Vláknitá morfologie, vysoká pevnost v tahu, odolnost vůči teplu a korozi, nízká elektrická vodivost a vysoký koeficient tření jsou vlastnosti azbestových vláken, klíčové pro jejich průmyslové využití. Základní rozdělení azbestů znázorňuje *Obrázek 2-9* a zásadní fyzikální a chemické vlastnosti azbestových vláken jsou uvedeny v *Tabulce 2-2* [15].

Tabulka 2-2: Základní fyzikální a chemické vlastnosti některých typů azbestu [15,16,17].

Typ azbestu	chryzotil	amosit	krokydolit	tremolit
Barva	bílá až šedivě zelená	žlutavě šedá až tmavá hnědá	kobaltová až levandulově modrá	šedobílá, zelená, žlutá, modrá
Lesk	hedvábný	sklovitý až perleťový	hedvábný až matný	hedvábný
Tvrdost, Mohs	2,5 – 4,0	5,5 – 6,0	4,0	5,5
Index lomu	1,53 – 1,56	1,63 – 1,73	1,65 – 1,72	1,60 – 1,64
Flexibilita	vysoká	dobrá	dobrá	slabá
Textura	hedvábná, měkká až drsná	hrubá, ale trochu poddajná	měkká až drsná	obecně drsná
Spřádatelnost	velmi dobrá	dobrá	dobrá	slabá
Pevnost v tahu (MPa)	1100 - 4400	1500 - 2600	1400 - 4600	<500
Odolnost vůči :				
-kyselinám	slabá	dobrá	dobrá	dobrá
-zásadám	velmi dobrá	dobrá	dobrá	dobrá
Teplota tání °C	600 - 850	600 - 900	400 - 900	950 - 1040
Zbytkové produkty	forsterit, oxid křemičitý, případně enstatit	Fe a Mg pyroxeny, magnetit, hematit, oxid křemičitý	Na a Fe pyroxeny, hematit, oxid křemičitý	Ca, Mg a Fe pyroxeny, oxid křemičitý

Mezi serpentiny a amfiboly existují významné rozdíly objevující se na mikroskopické úrovni. Tyto dvě formy se liší především morfologií svých vláken. Serpentiny (česky hadce) mají vlákna spirálová, vlnitá, která mají tendenci se shlukovat a amfiboly (česky jinorázy) mají vlákna rovná, hladká, ve formě jehel, která se velmi dobře štěpí podél své délky [15,18].

Průměry svazků vláken v objemových průmyslových vzorcích mohou mít v některých případech milimetrový rozsah; délky svazku vláken mohou být několik milimetrů až 10 cm nebo více. K extrakci vláken z hostitelské matrice slouží mechanické procesy, které mohou výrazně ovlivnit morfologii vláken před zpracováním do výsledného produktu nebo před pozorováním obrazovou analýzou. Mikroskopická pozorování na mechanicky odhalených vláknech ukazují ohyby a zlomy vláken, částečné oddělení kameniva a štěpení vláken. Tyto odchylky a změny se vyskytují častěji u serpentinů (chryzotilu) než u amfibolů. Krystalová struktura chryzotilu má vyšší flexibilitu a adhezi mezi vlákny. Amfibolová vlákna jsou obecně křehčí a snášejí méně morfologické deformace během mechanického zpracování [15,18].



Obrázek 2-9 :Základní rozdělení azbestů.

Pro průmyslové aplikace má délka a distribuce délky vláken zásadní význam, protože úzce souvisí s pevnostními charakteristikami vláken při vyztužení matrice. Byly tedy vyvinuty různé metody klasifikace vláken. Informaci o délkách a průměrech vláken lze získat měřením a statistickou obrazovou analýzou [15,19].

Pro použití azbestů jsou důležité údaje o teplotní stabilitě vláken – teploty, při kterých se vlákna rozkládají a teplota tavení zbytkových materiálů. Minerály z azbestových vláken jsou hydratované křemičitany, což znamená, že jejich chování v závislosti na teplotě souvisí nejprve s dehydratací (nebo dehydroxylací). Teploty rozkladu se pohybují od 400 °C do 1040 °C a teploty tavení zbytkového materiálu jsou vyšší než 1200 °C. V případě chryzotilu je krystalická struktura stabilní až do přibližně 550 °C, při které začíná dehydroxylace (ztráta OH^- skupin) vrstvy brucitu. Chryzotil začíná nad touto teplotou ztrácet molekuly vody z krystalické mřížky a vlákna ztrácejí svoji ohebnost. Při teplotách okolo 800 °C je podstata vláken narušena a výsledný křemičitan hořečnatý rekrystalizuje za vzniku forsteritu a oxidu křemičitého v teplotním rozmezí 800-850 °C jako exotermický proces [15,19].

Chování amfibolových vláken při kontinuálním zahřívání má podobné chování chryzotilu, i když teploty procesu dehydroxylace a rekrystalizace jsou různé. Amfiboly mají nižší obsah vody (hydroxylu) a jejich dehydroxylační reakce začíná mezi 400-600 °C, v závislosti na typu amfibolu. Produkty tepelného rozkladu amfibolů jsou pyroxeny (*Obrázek 2-10*), magnetit, hematit a oxid křemičitý. V přítomnosti kyslíku je tepelný rozklad amfibolů spojen s oxidací dvojmocného železa na trojmocné železo, což může vést ke zvýšení hmotnosti vzorku. Oxidační proces také vyvolává zjevnou změnu barvy: vlákna získávají charakteristickou barvu oxidu železitého [15].

Azbestová vlákna jsou v podstatě chemicky inertní, nebo téměř inertní. Nedají se odpařit, rozpustit, spálit, vydrží působení většiny chemikálií. Amfibolová vlákna jsou odolnější vůči kyselinám a všechny druhy azbestu jsou odolné i vůči působení alkálií. Mají vysoký elektrický odpor a dobré zvukově izolační vlastnosti [19].

Obrázek 2-10: Jeden z produktů výsledku tepelného rozkladu amfibolů (pyroxen – enstatit) [20].

Azbestové vlákno má vysokou pevnost v tahu podél své osy. Vlastní pevnost v tahu jediného azbestového vlákna, založená na síle vazeb Si-O-Si v silikátovém řetězci, se pohybuje kolem 10 GPa. Průmyslová vlákna však vykazují podstatně nižší hodnoty kvůli

přítomnosti různých typů strukturních nebo chemických vad. Naměřená pevnost v tahu chryzotilových vláken je uváděna v rozmezí 1,1 - 4,4 GPa. Přesné stanovení tohoto parametru je obtížné, protože měření, prováděné na agregátu vláken, je ovlivněno adhezí mezi-vlákna, diskontinuitou v některých jednotkových vláknech, minerálními nečistotami apod. V důsledku toho jsou získány výsledky vyšší pevnosti v tahu pro měření prováděná na krátkých a tenkých vláknech. Pevnosti v tahu amositu a krokydolitu jsou srovnatelné s pevností v tahu chryzotilu. U amfibolů je pevnost v tahu velmi ovlivněna obsahem železa, protože vazby železo-kyslík se nacházejí ve vlákně osy (zejména ty, které zahrnují trojmocné Fe, jsou obzvláště silné). Pozorovaný trend zvyšování pevnosti v tahu amfibolů od tremolitu přes amosit až po krokydolit přímo souvisí s obsahem železa v těchto vláknech. Variace pevnosti v tahu azbestových vláken jako funkce teploty také ostře odlišuje serpentiny (chryzotil) a amfiboly. Chryzotil si zachovává (a dokonce mírně zvyšuje) svoji pevnost v tahu až do 550 °C, dokud nezačne dehydroxylační reakce; klesá ostře při vyšších teplotách. Amfiboly naproti tomu vykazují klesající pevnost v tahu počínaje přibližně 200 °C. Například při 350 °C ztrácí krokydolit 50% své původní pevnosti v tahu [15].

Tvrdost azbestových vláken je srovnatelná s tvrdostí jiných krystalických nebo sklovitých silikátů. Amfiboly mají podobné hodnoty tvrdosti ve srovnání se skleněnými vlákny, zatímco chryzotil vykazuje hodnoty tvrdosti nižší [15].

Koeficienty tření azbestových vláken se také liší pro chryzotil a amfiboly. Ve srovnání se skleněnými vlákny se koeficienty tření snižují v pořadí: chryzotil, amfiboly, skleněná vlákna [15].

Ačkoli azbestová vlákna nelze považovat za ve vodě rozpustné křemičitany, dlouhodobé vystavení serpentinů nebo amfibolů vodě (zejména při vysoké teplotě) vede k pomalému postupnému vyluhování jak jejich kovových, tak silikátových složek. V případě chryzotilových vláken (v daném množství vody) se vrstva brucitu poměrně rychle částečně rozpustí za současného zvýšení pH. Rovnovážná hodnota pH pro vodnou suspenzi chryzotilu dosahuje 10,0-10,5 [15].

Při kontaktu s roztoky minerálních kyselin, organických kyselin nebo komplexotvorných činidel hořčíku se rychlost rozpouštění brucitových vrstev zvyšuje. Při extrémním vyluhování vede hořčík k úbytku hmotnosti cca 58%. Zbytkový oxid křemičitý je převážně amorfní, a přestože si vlákna zachovávají zjevnou vláknitou morfologii, jejich mechanická odolnost je drasticky snížena. Disperze amfibolů v koncentrovaných roztocích HCl také vede k částečnému loužení, jehož rychlost závisí na přítomných kationtech kovu. U krokydolitu se za těchto podmínek extrahuje pouze malé množství hořčíku a sodíku, zatímco amosit uvolňuje značné množství železa a hořčíku. Celkově se zdá, že tremolit vykazuje nejvyšší odolnost vůči loužení kyselinou. Na druhou stranu chryzotil i amfiboly vykazují vysoký stupeň chemické setrvačnosti vůči silným zásadám po delší časové období [15,19].

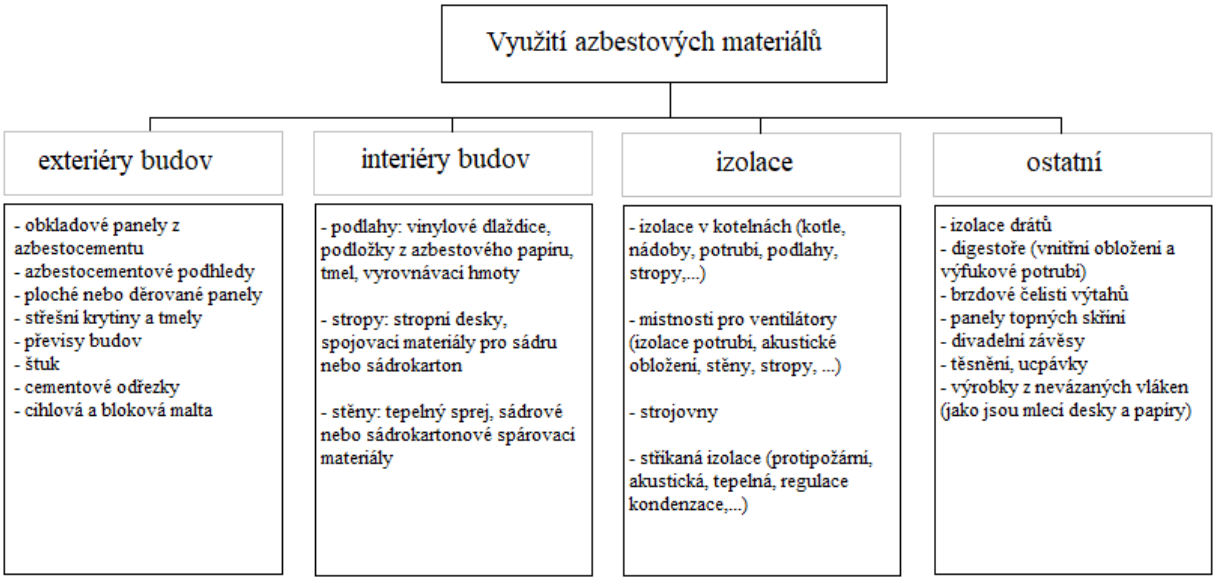
Vysoká elektrická rezistence azbestových vláken je dobře známá a byla široce využívána v elektroizolačních materiálech. Obecně je měrný odpor chryzotilu nižší než měrný odpor amfibolů, zejména v prostředí s vysokou vlhkostí kvůli dostupnosti rozpustných iontů. Například elektrický odpor chryzotilu klesá z 1 na 2100 megaohmů na cm (MΩ / cm) v suchém prostředí na hodnoty 0,01 až 0,4 MΩ / cm při 91% relativní vlhkosti. Amfiboly na druhé straně vykazují odpor mezi 0,008 a 0,9 MΩ / cm [15].

S ohledem na magnetické vlastnosti je vnitřní magnetická citlivost čistého chryzotilu velmi slabá. Avšak přítomnost asociovaných minerálů (jako je magnetit) stejně jako

substitučních iontů (Fe, Mn) zvyšují magnetickou citlivost na hodnoty kolem 1,9 na 3,5x10^{-6} / gram oersted (g Oe). U amfibolů je magnetická susceptibilita mnohem vyšší, zejména kvůli vysokému obsahu železa; amosit a krokydolit obvykle vykazují hodnoty citlivosti 69 až 71x10^{-6}/ g Oe [15].

2.6 Využití azbestových materiálů

Hlavními vlastnostmi, které činily azbest užitečným, byla v minulosti především jeho nehořlavost, pevnost a pružnost. Je také účinný jako vyztužující nebo vazebné pojivo v kombinaci s cementem nebo plastem. Stavebnictví bylo díky tomu historicky hlavním uživatelem azbestových výrobků [22]. Mezi příklady typů produktů, které obsahovaly azbest, patří:



Obrázek 2-11: Některé příklady produktů, které obsahovaly či obsahují azbest.

Tato široká škála produktů obsahujících azbest a rozmanitost jejich vzhledů znamená, že není možné potvrdit pouhým okem nebo jen pomocí stavebních plánů, zda výrobek obsahuje azbest. Protože může být přítomno více vrstev izolace, jediný způsob, jak si můžeme být jisti přítomností azbestových materiálů, je mít reprezentativní hromadné vzorky výrobků či zemin řádně odebrané a analyzované v laboratoři [22].

2.7 Posouzení zdraví a rizika expozice

Společnou vlastností všech azbestů je vláknitá struktura. Délka jejich vlákna mnohonásobně převyšuje jejich průměr. Podle mezinárodních konvencí se za vlákno považuje pevná částice, jejíž poměr délky ku průměru je větší než 3:1. Za nejvíce nebezpečná pro zdraví se pak považují vlákna delší než 5 µm o průměru menším než 3 µm. Jak již bylo

řečeno, azbest se v minulosti hojně využíval ve stavebnictví a právě se vzrůstajícím počtem rekonstrukcí starších zděných, či panelových domů a oprav střech vzrůstá riziko nebezpečí kontaminace ovzduší či půd azbestem. Samotným problémem tedy není existence azbestu ve stavbách, ale prašnost vzniklá při likvidaci materiálů s obsahem azbestu. Pokud totiž tyto materiály nejsou porušeny, nepředstavují akutní nebezpečí a mohou být nadále používány. Celosvětové důkazy o nebezpečí azbestu byly uveřejněny v roce 1955, tedy dávno před jeho největším průmyslovým rozmachem. V České republice byl azbest zařazen do skupiny prokázaných karcinogenů až v roce 1984 vydáním směrnice ministerstva zdravotnictví. Směrnicí došlo k omezení (nikoliv úplnému zákazu) výroby materiálů s obsahem chryzotilu a to pouze v případě, kdy nebylo možné použít jiných materiálů. Zcela byla zakázána aplikace azbestu nástřikem [2,3,23,24].

V prostředí Evropské unie vznikla v roce 1991 směrnice 91/659/ EHS upravující prodej a používání azbestových výrobků v EU. V ČR byl azbest zakázán zákonem č. 157/1998 Sb. Zákon o chemických látkách a chemických přípravcích s účinností od roku 1999. Po vstupu ČR do EU je tato oblast upravována novelou zákona č. 157/1998 Sb., tedy zákonem 356/2003 Sb. Výroba, obchodování a používání azbestového materiálu je nyní v EU zcela zakázána. Azbest je mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (IARC) zařazen mezi karcinogeny skupiny 1. Pro doplnění je třeba zmínit, že v ostatních částech světa se těžba azbestu nesnižuje. Jde především o státy jako je Rusko, Čína, Indie a Brazílie. Průměrná roční těžba azbestu je celosvětově na úrovni 2 mil. tun. Ač se v České republice azbest nikdy průmyslově přímo netěžil, i tak se zde vyskytuje v podobě přírodních zdrojů a i ty mohou být pochopitelně možným zdrojem jakékoliv kontaminace, přičemž záleží na stavu a odkrytí naleziště [2,3,23,24,25,26,27].

Vláknitý prach je v ovzduší přítomen neustále. Azbestová vlákna se do ovzduší šíří na velké vzdálenosti, z ovzduší je odstraňuje jen déšť a sníh. Vlákna ale zůstávají na zemi, na budovách, odkud se mohou po čase dále šířit (v případě nepříznivých podmínek až na několik kilometrů) a nechráněný člověk je jejich přirozeným příjemcem. Po dlouhodobé a opakované expozici (20 až 30 let) takovému prachu se může objevit onemocnění jak u pracovníků, tak u obyvatelstva žijícího v bezprostředním okolí zdroje znečištění. Cestou vstupu azbestu do lidského organismu jsou dýchací orgány. Azbestová vlákna se následně dostávají až do plicních sklípků. Zde vlákna vyvolávají dráždivou místní reakci a mohou být spouštěcím faktorem onemocnění. Vdechování těchto vláken může způsobit prosté zaprášení plic, tzv. azbestózu. Toto onemocnění bývá dlouho klinicky němé a bezpříznakové. V pokročilejším stadiu pak dochází k dechovým obtížím. S tímto onemocněním lze, stejně jako s hyalinózou pleury, což jsou vazivové změny na pohrudnici, žít. Podstatně závažnější onemocnění je bronchogenní karcinom plic, což je zhoubné onemocnění, které se častěji vyskytuje u kuřáků než nekuřáků. Z dostupných statistik vyplývá, že kuřáci, exponovaní azbestem, zemřou na nádorové onemocnění 5x častěji než exponovaní nekuřáci a 50krát častěji než nekuřáci bez expozice. Azbest totiž zvyšuje vstřebávání a zpomaluje vylučování karcinogenů (dehet z cigaretového kouře, obsahující mj. benzo[a]pyrén). Je potřeba ještě upřesnit, že negativní účinky azbestu na zdraví spočívají především v mechanickém dráždění citlivých vnitřních tkání ale i v chemickém působení azbestu [2,3,23,25,26,27,28,43,51].

Z uvedeného tedy vyplývá, že azbest je velmi cenný, ale také značně nebezpečný materiál a je třeba tak k němu přistupovat. Lze konstatovat, že azbest za dlouhá léta užívání

pro výrobu stavebních konstrukcí prokázal dobré technické vlastnosti a trvanlivost. Velké množství střech či výplňových desek v konstrukcích i nadále zůstane a bude spolehlivě fungovat po dlouhé roky. Negativní působení azbestu na lidský organizmus je ale bohužel průkazné a nevyvratitelné. Renovace dosluhujících konstrukcí s azbestem musí být proto prováděna především s ohledem na ochranu zdraví osob a při respektování všech platných předpisů [27].

3 METODY A IDENTIFIKACE AZBESTOVÝCH VLÁKEN

V obecné rovině jsou azbesty charakterizovány především dvěma aspekty, a to tvarovými charakteristikami a příslušností k danému mineralogickému typu, který je definován na základě strukturně-chemických vlastností. Pro možnost využití metod v běžné laboratorní praxi je třeba zohlednit také obecnou dostupnost a cenu využívaných metod. Je tedy zřejmé, že pro precizní stanovení přítomnosti azbestu v hornině či půdním sedimentu je nutné zvolit metodu, která umožňuje stanovení jak tvarových charakteristik sledovaného objektu, tak dostatečné množství fyzikálních a chemických charakteristik, na jejichž základě je možné udělat kvalifikovaný závěr.[97]

Identifikaci azbestových vláken lze tedy provést morfologickým vyšetřením společně se specifickými analytickými metodami používanými k získání prvkového složení a struktury. Samotná morfologická charakterizace obvykle nepředstavuje spolehlivé identifikační kritérium, a proto se mikroskopické vyšetřovací metody a další analytické přístupy obvykle kombinují. Použití mikroskopických metod je upřednostňováno především v případech, kdy je k dispozici omezené množství vzorku. Identifikace azbestových vláken lze také dosáhnout technikami transmisní nebo skenovací elektronové mikroskopie (TEM, SEM), infračervenou spektroskopií za použití Ramanova nebo FTIR spektrometru, rentgenové difrakce a dalších metod či programů, které fungují jako doplňkové analýzy. [18,19]

Optické vlastnosti různých typů azbestů, v kombinaci s informacemi o tvarech vláken, umožňují pozitivní identifikaci všech odrůd azbestových vláken. To lze provést, i když jsou vlákna smíchána s jejich nevláknovým analogem nebo s různými jinými materiály. Často index lomu, barva, pleochroismus, dvojlom, orientace atd. nelze přesně měřit, proto je nutné použít jiné analytické metody. V této kapitole budou popsány některé z těchto metod, které jsou hlavním identifikátorem pro potvrzení výskytu a stanovení druhu azbestových vláken této disertační práce.

Obecně se tvrdí, že nejsou vhodné metody, kde jsou tvarové charakteristiky a strukturně-chemické vlastnosti stanovovány nezávisle na sobě bez vazby ke konkrétnímu objektu pozorování. Na druhou stranu i taková kombinace metod může být jasně průkazná a efektivní a cenově snadno či lépe dostupná, zvláště je-li kvalitně a detailně zpracována.

3.1 Skenovací elektronová mikroskopie

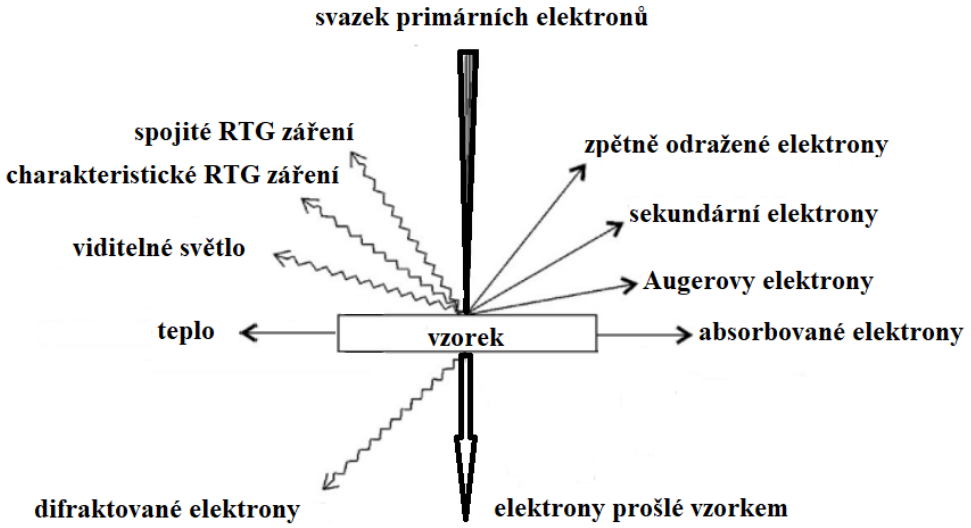
Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je vhodnou metodou k přímému zobrazování povrchů nebo tenkých vrstev materiálů, jejichž strukturu zkoumáme a jejichž vlastnosti nás zajímají. Elektrony, které jsou nositeli vstupní energie, nám na základě jejich interakcí se vzorkem umožňují zkoumat širokou škálu odezev, z jejichž vyhodnocení lze získat mnoho informací o zkoumaném materiálu. Tvorba obrazu v SEM závisí na získávání a následném vyhodnocování produkovaných signálů z těchto interakcí, které mohou být rozděleny do dvou hlavních kategorií: pružné interakce a nepružné interakce [29,31].

Elektronová mikroskopie je nezastupitelná nejen pro své možnosti poskytnout vysoké rozlišení přímého obrazu povrchů, ale k tomu nabízí velmi snadnou identifikaci rozložení prvků i měření celkového prvkového složení. Výsledkem všech rozptylových procesů jsou

odezvy materiálu zobrazené na *Obrázku 3-1* s tím, že ale nejvíce energie elektronového svazku se přemění na teplo [29].

Při zmíněných rozptylových procesech dochází k následujícím jevům:

- Katodoluminiscence (záření ve viditelném světle vyvolané luminiscencí)
- Excitace fononů (vývin tepla)
- Spojité RTG záření (brzdné záření elektronů)
- Charakteristické RTG záření (zářivé přechody elektronů vnitřních hladin atomů)
- Emise sekundárních elektronů (elektrony s energií do 50 eV)
- Emise odražených elektronů (elektrony s energií vyšší než 50 eV)
- Emise Augerových elektronů, elektronů prošlých vzorkem a difraktovaných elektronů [29,29].



Obrázek 3-1: Odezvy interakcí elektronového paprsku a vzorku v rastrovacím elektronovém mikroskopu [32].

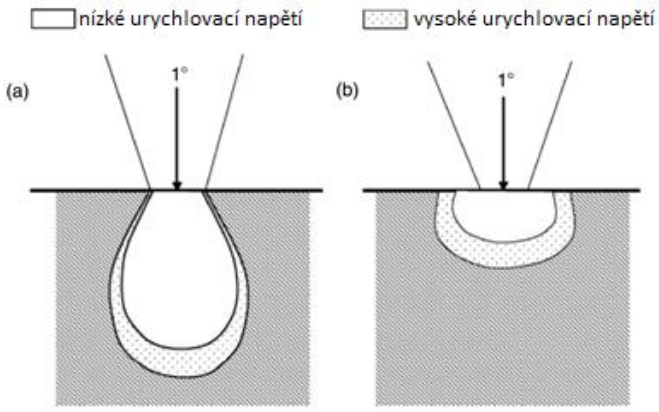
Popis interakcí elektronů se vzorkem je ideální pomocí srážkového modelu. V tomto modelu je energie primárního svazku v materiálu absorbována srážkovými procesy. Elektron je po celou svoji dráhu intaktní vůči materiálu až na některé body, ve kterých se účastní srážky, která způsobuje rozptyl elektronů. Tyto srážkové procesy se charakterizují jako nepružné (elektron se přímo srazí s jinou částicí, které předá energii) nebo pružné (elektron je nucen změnit svůj směr bez předání energie částici, se kterou se sráží) [29].

Elastický (pružný) rozptyl elektronu je výsledkem vychýlení dopadajícího elektronu kladným potenciálem atomového jádra nebo záporným nábojem elektronů vnějšího atomového obalu podobné energie. Tento druh interakce je charakterizován zanedbatelnou ztrátou energie během srážky a širokoúhlou směrovou změnou rozptýleného elektronu. Dopadající elektrony, které jsou pružně rozptýleny pod úhlem větším než 90° a zároveň mají dostatek energie pro opuštění vzorku, se nazývají zpětně rozptýlené elektrony (BSE) a poskytují užitečný signál pro zobrazování vzorku [29,31].

Neelastická interakce (nepružný rozptyl) nastává prostřednictvím interakcí mezi dopadajícími elektrony a elektrony atomového obalu vzorku a vede k tomu, že elektron primárního svazku předá podstatnou část energie zkoumané látce. Množství ztráty energie závisí na tom, zda jsou elektrony vzorku excitovány jednotlivě nebo kolektivně a na energii vazby elektronu v atomu. Excitace elektronů vzorku vede během ionizace atomů vzorku ke generování sekundárních elektronů (SE), které jsou běžně definovány jako elektrony s energií nižší než 50 eV a lze je použít k zobrazení topografického reliéfu vzorků a analýze struktur. Kromě signálů, které se používají k vytvoření obrazu, se při dopadu elektronového paprsku na vzorek produkuje řada dalších signálů, včetně emisí charakteristických rentgenových paprsků, Augerových elektronů a katodoluminiscence [29,31].

Všechny děje popisující hlavní mechanismy rozptylu a ztráty energie primárních elektronů dopadajících na povrch materiálu jsou náhodné, ale pro velký počet částic se řídí statistickými zákony. Avšak rozmístění elektronů v látce a oblasti, ze kterých výsledky interakce mohou z materiálu uniknout a být zaznamenány detektorem už náhodné nejsou. Elektrony mají při vstupu do materiálu všechny jednotný směr a energii, která se postupnými náhodnými procesy mění. Oblast zasaženého materiálu, ve kterém elektrony svou energii látce předají, má charakteristický tvar. Primární elektronový paprsek tímto vytváří takzvanou oblast primárního buzení, ze které se produkuje celá řada signálů [29,30,31,53].

Velikost a tvar této zóny do značné míry závisí na energii primárního svazku elektronů a na atomovém čísle, a tím i hustotě vzorku. *Obrázek 3-2* ilustruje změnu objemu interakce s ohledem na různé urychlovací napětí a atomové číslo. Objem a hloubka penetrace se zvyšují se zvyšováním energie paprsku (jejich urychlujícím napětí) a klesají se zvyšujícím se atomovým číslem vzorku, protože vzorky s vyšším atomovým číslem mají větší množství elektronů v elektronovém obalu, čímž dochází k častějším srážkám a zmenšení hloubky penetrace primárních elektronů. Použití vysokého urychlujícího napětí bude mít za následek větší hloubku průniku a velkou primární oblast buzení [29,31].

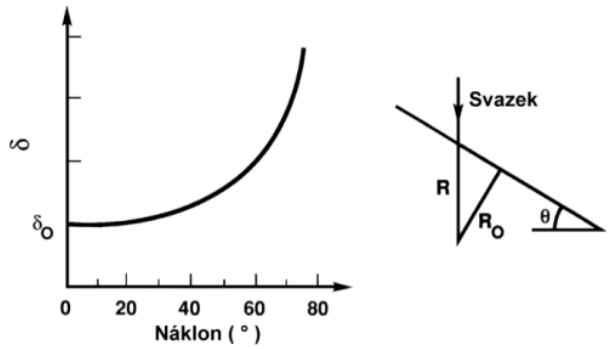


Obrázek 3-2: Změna objemu interakce s ohledem na různé urychlovací napětí a atomové číslo: a) nízké atomové číslo, b) vysoké atomové číslo [29].

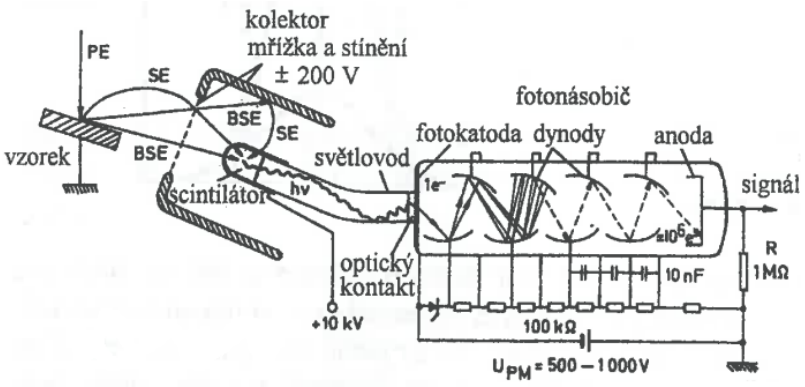
Nejčastěji používaným signálem produkovaným interakcí primárního elektronového svazku se vzorkem je emise ***sekundárních elektronů***. Když primární svazek narazí na povrch vzorku a způsobí ionizaci atomů vzorku, mohou být emitovány elektrony, které se označují jako sekundární elektrony. Tyto elektrony jsou výsledkem nepružných srážek, a protože mají nízkou energii (obvykle kolem 3–5 eV, ale hraniční je do 50 eV) mohou uniknout pouze

z oblasti v rozmezí několika nanometrů od povrchu materiálu. Sekundární elektrony tedy přesně označují polohu paprsku a poskytují topografické informace s dobrým rozlišením. Jejich množství nezávisí na materiálu povrchu, ale závisí na množství dostatečně excitovaných elektronů pod povrchem vzorku. Díky tomu jsou velmi citlivé k náklonu povrchu. Pod povrchem je při náklonu více excitovaných elektronů než bez náklonu a ještě k tomu přispívá projekce skloněné plochy povrchu do roviny zobrazování (kolmo na směr primárního svazku). Tento efekt si můžeme představit jako jednotkovou plochu uvolňující stále stejné množství elektronů. Pokud se na ni budeme dívat pod vzrůstajícím úhlem sklonu, bude se nám zdát, že uvedené (stále stejné) množství elektronů se uvolňuje na stále menší ploše. Při náklonu povrchu vzorku 90° by byla plocha nulová a emise tudíž nekonečná. Situaci zachycuje Obrázek 3-3a) [29,31,53].

Častým způsobem detekce sekundárních elektronů je Everhart-Thornley detektor (Obrázek 3-3b)), který přeměňuje energii elektronů na fotony (viditelné světlo). Fotony, které poté vznikly, putují plexisklem nebo leštěným křemenným sklem a pohybují se skrz stěnu komory vzorku do fotonásobiče (PMT), který převádí kvantovou energii fotonů zpět na elektrony. Výstupní napětí z PMT je dále zesíleno před výstupem jako modulace jasu na obrazovce SEM. Sekundární elektrony se používají hlavně pro topografický kontrast v SEM, tj. pro vizualizaci struktury povrchu a drsnosti. Topografický obraz závisí na tom, kolik sekundárních elektronů skutečně dosáhne detektoru. Signál sekundárního elektronu může rozlišovat povrchové struktury řádově 1 nanometr nebo lépe. Přestože by v důsledku interakce vzorku s primárním svazkem mohl být vytvořen ekvivalentní počet sekundárních elektronů, ke konečnému obrazu přispějí pouze ty, které se mohou dostat k detektoru [29,31].

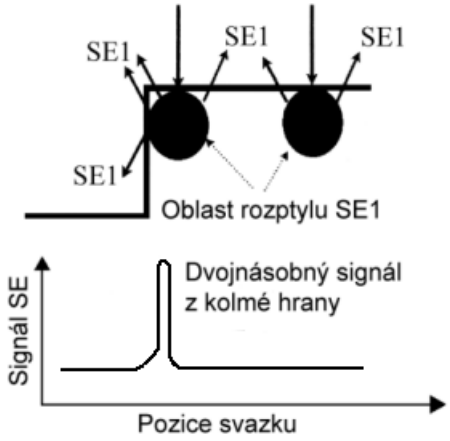


Obrázek 3-3: a) Křivka závislosti koeficientu sekundární emise δ na náklonu vzorku. Vpravo ilustrace vlivu náklonu θ na délku dráhy elektronů potřebnou ve vzorku k dosažení hloubky R_0. Délce této dráhy odpovídá množství uvolňovaných sekundárních elektronů [29].



b) Everhart-Thornleyův detektor sekundárních elektronů [56].

Sekundární elektrony, kterým je zabráněno v dosažení detektoru, budou generovat stíny či tmavší oblasti než ty části, které mají volnou dráhu elektronů k detektoru. Výsledný signál sekundárních elektronů tedy téměř nezávisí na atomovém čísle, ale naopak velice na tvaru povrchu a jeho sklonu. Výsledný obraz zachycuje povrchovou morfologii vzorku, kde jsou značně zvýrazněny hrany, povrchové rýhy, skloněné plochy i oblasti s rozdílnou drsností povrchu. *Obrázek 3-4* ukazuje sílu signálu sekundárních elektronů v závislosti na povrchu vzorku [29,31].



Obrázek 3-4: Síla sekundárních elektronů v závislosti na povrchu vzorku [29].

Další cennou metodou produkce obrazu v SEM je detekce BSE (z anglického „backscattered“ - *zpětně rozptýlené elektrony*), které poskytují jak kompoziční, tak topografické informace v SEM. BSE jsou definovány jako rozptýlené elektrony, které prošly jednou nebo více pružnými událostmi a které unikají z povrchu s energií vyšší než 50 eV. Pružná kolize mezi elektronem a atomovým jádrem vzorku způsobuje, že elektron změní směr v širokém rozmezí úhlů. Zhruba 10–50% elektronů paprsku je pak zpětně rozptýleno směrem k jejich zdroji a v průměru si tyto elektrony zachovají 60–80% své počáteční energie [29,31].

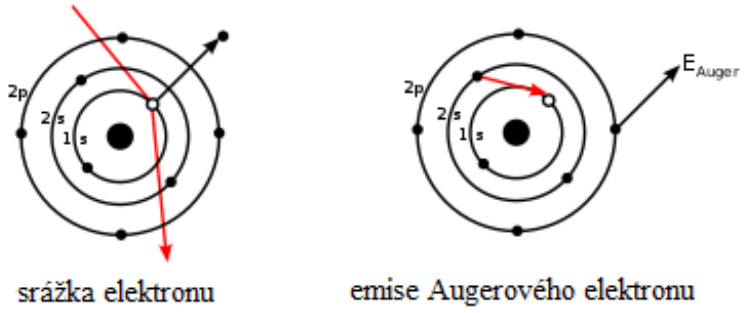
Prvky s vyšším atomovým číslem mají více kladných nábojů v jádře, silněji mění směr okolo prolétajících elektronů a ve výsledku je pak více elektronů zpětně rozptýleno, díky čemuž je výsledný zpětně rozptýlený signál vyšší než pro prvky s menším atomovým číslem. Tedy zpětně rozptýlený výtěžek, definovaný jako procento dopadajících elektronů, které jsou vzorkem re-emitovány, závisí na atomovém čísle vzorku, což poskytuje kontrast atomového čísla v obrazech SEM. Například výtěžek BSE je ~ 6% pro lehký prvek, jako je uhlík, zatímco ~ 50% pro těžší prvek, jako je wolfram nebo zlato. Vzhledem k tomu, že BSE mají velkou energii, která jim brání ve vstřebávání vzorkem, je hloubka vzorku, ze které BSE unikají, podstatně větší než u sekundárních elektronů. Z tohoto důvodu je rozlišení obrazu BSE podstatně horší než pro sekundární elektronový obraz (cca až desetkrát). Ale s poměrně velkou únikovou hloubkou nesou BSE informace i o vlastnostech, které jsou hluboko pod povrchem vzorku. Pouze ale ty elektrony, které cestují přímou cestou od vzorku k detektoru, přispívají k vytvoření zpětně rozptýleného obrazu [29,31].

Protože atomovému číslu odpovídají prvky a tedy i materiály, ze kterých je vzorek tvořen, zachycují odražené elektrony materiálový kontrast povrchu vzorku. Zdrojem obrazu je větší podpovrchový objem materiálu, a proto je prostorové rozlišení horší. Jako temná místa je možné pozorovat i podpovrchové praskliny nebo jiná porušení soudržnosti objemu

zkoumaného materiálu, které způsobí zvýšení volné dráhy elektronu v materiálu a jeho zachycení v něm. [29,31].

Jedním z na začátku zmíněných rozptylových procesů při interakci mezi elektronovým paprskem a zkoumanou látkou je emise Augerových elektronů (*Obrázek 3-5*). Pokud je elektron z vnitřních vrstev elektronového obalu atomu vyražen z atomu pryč, na této vrstvě se vytvoří nezaplněná energetická hladina, elektron z vnějších vrstev elektronového obalu se přesune do této nezaplněné vnitřní slupky. Uvolněná energie může být vyzářena ve formě fotonu nebo v některých případech je předána jako kinetická energie některému elektronu ve vnější slupce, který tím získá dostatek energie k tomu, aby atom opustil. V takovém případě dojde uvolnění tohoto elektronu z atomu; deexcitační energie atomu je tak odnesena vyraženým elektronem, nazývaným (po jednom ze svých objevitelů) Augerův elektron. Protože tyto elektrony mají energii stejnou jako fotony charakteristického záření, ale interagují s látkou mnohem silněji než fotony stejné energie, mohou pronikat z materiálu ven jen z tenké povrchové vrstvy, o které nesou informace. Používají se pro velmi citlivou indikaci změn a stavu atomů v několika podpovrchových rovinách vzorku. Pravděpodobnost, zda bude uvolněná energie vyzářena fotony jako rentgenové záření nebo Augerovými elektrony, závisí na atomovém čísle prvku, v němž se tento děj odehrává. Obecně platí, že Augerovy elektrony se ve výrazné míře projevují u lehčích prvků [29].

Další třídou signálů produkovaných interakcí primárního elektronového svazku se vzorkem je *charakteristické rentgenové záření*. Analýza charakteristických rentgenových paprsků za účelem poskytnutí informací o prvkovém složení je nejběžněji používanou mikroanalytickou technikou v SEM. Je-li elektron vnitřní slupky přemístěn srážkou s primárním elektronem, může elektron vyšší slupky spadnout na jeho místo, aby obnovil původní rovnováhu náboje na orbitalech po ionizaci. Emisí rentgenového fotonu se tedy ionizovaný atom vrací do základního stavu. Kromě charakteristických difrakčních linií je generováno kontinuální (spojité) pozadí zpomalením vysokoenergetických elektronů při jejich interakci s elektronovým obalem. Produkce charakteristického a brzdného rentgenového záření bude podrobněji rozebrána v kapitole Rentgenové difrakce [29,31].



Obrázek 3-5: Schéma vzniku Augerových elektronů [29].

Elektronová mikroskopie se spolu s difrakcí elektronů stala, vedle metod rentgenové strukturní analýzy, jednou z nejdůležitějších experimentálních metod studia struktury a vlastností pevných látek. Potřeby technické praxe, zejména při hledání nových materiálů s vynikajícími užitnými vlastnostmi, i potřeba objasňování základních fyzikálních vlastností materiálů, které jsou spojeny s poruchami krystalové mříže, si vynutily zdokonalení elektronového mikroskopu (EM) a teoretické objasnění interakce elektronů s krystalovou mříží nutné ke správné interpretaci výsledků pozorování v elektronovém mikroskopu [29].

Znalosti základů uspořádání EM, principů elektronové optiky, možností, vlastností a omezení EM jsou podmínkou správné obsluhy i efektivního využití získaných informací o studované látce pomocí EM [31,33].

3.2 Rentgenová difrakce

Rentgenové záření

Rentgenové paprsky byly objeveny 8.listopadu 1895, první vědeckou zprávu podal jejich objevitel, německý fyzik Wilhelm Conrad Röntgen 28.prosince téhož roku a už v prvních týdnech následujícího roku se o nich prostřednictvím novin dozvěděl celý svět. Röntgen nazval nově objevené záření „paprsky X“, ale už zakrátko navrhli Röntgenovi vědečtí kolegové, aby byly nazvány jeho jménem. V současné době jsou tyto paprsky v Evropě označovány jako „rentgenové záření“, v anglosaských zemích se používá původní název „X-ray“. Rentgenové paprsky nám už velmi dlouho umožňují nahlédnout do nejtemnější struktury látek a krystalů. Spolu s objevem radioaktivity otevřelo rentgenové záření cestu ke vzniku moderní fyziky [34].

Rentgenové záření je příčné elektromagnetické vlnění o energiích desítek až stovek keV a vlnových délkách v rozmezí od 10^{-8} m do 10^{-12} m. Zdrojem rentgenového záření je obvykle elektronka, nazývaná rentgenka. Přírodním zdrojem rentgenového záření jsou hlavně hvězdy, uměle se získává v rentgence nebo v betatronu. Šíří se přímočaře rychlostí světla a intenzita záření klesá se vzdáleností od zdroje. Protože se jedná o proud fotonů, nelze toto záření odklonit elektrickým ani magnetickým polem [34,35].

I když má rentgenové záření mnoho vlastností společných s viditelným světlem (rychlost, odraz, ohyb, atd.), rozdíl mezi jejich vlnovými délkami je tak velký, že se pro jejich spektroskopické studium musí volit odlišné metody a prostředky. Zatímco u viditelného světla se používají optické mřížky, spektrum rentgenového záření se získává při průchodu nebo odrazu záření v krystalech. Myšlenku využít rentgenových paprsků ke studiu struktury krystalu poprvé formuloval v roce 1912 Max von Laue. Na jejím základě se podařilo vyřešit dva problémy tehdejší doby, že:

-rentgenové záření je elektromagnetické vlnění krátké vlnové délky,

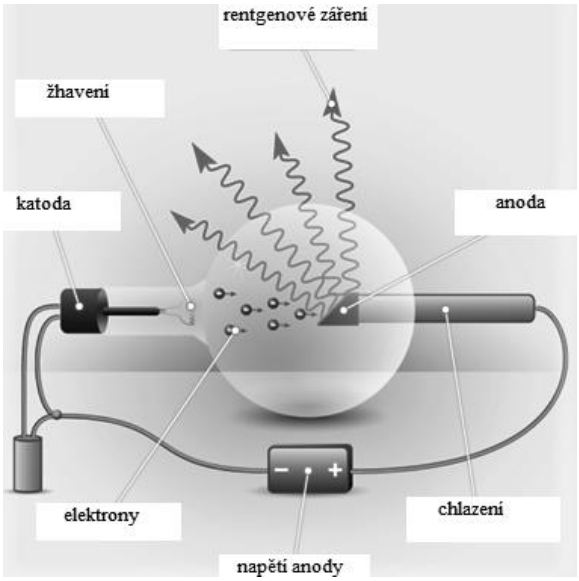
-krystaly pevných látek jsou tvořeny částicemi, uspořádanými do pravidelné prostorové mřížky.

Ohybové (difrakční) obrazce umožňují s využitím moderní výpočetní techniky studovat vnitřní strukturu nejrůznějších látek, počínaje jednoduchými anorganickými sloučeninami až po strukturu molekul DNA. Rentgenová difrakce se stala pro krystalografii základní metodou pro určení prostorového uspořádání atomů pevných látek [34,35,36].

Vznik a vlastnosti rentgenového záření

Vznik rentgenového záření je proces, při kterém se kinetická energie pohybujícího se elektronu přeměňuje na energii fotonu. Tento děj je důsledkem obráceného fotoelektrického jevu a probíhá ve speciální elektronce tzv. rentgence (*Obrázek 3-6*). V této skleněné trubici se nachází dvě elektrody, anoda a katoda. Katoda je tvořena žhaveným

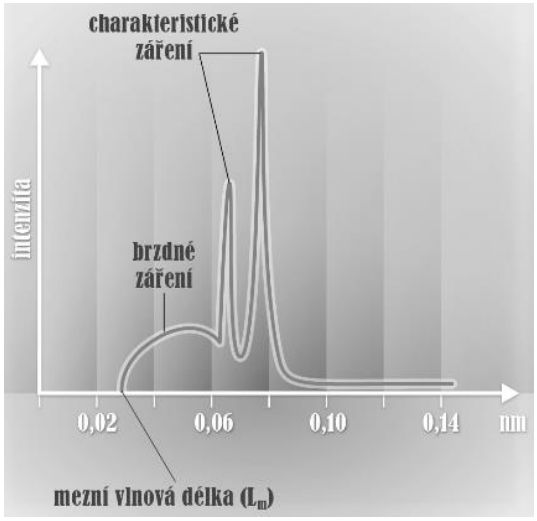
wolframovým vláknem, ze kterého vylétají elektrony. Mezi katodou a anodou je vysoké napětí (několik desítek až stovek kilovoltů) [34,35,36].



Obrázek 3-6: Schéma rentgenky [35].

Elektrony jsou vysokým napětím urychlovány a velkou rychlostí dopadají na anodu. Při dopadu se jejich kinetická energie mění na teplo (více než 99%) a jen nepatrná část se mění na energii fotonů rentgenového záření, vystupujícího z anody. Samotný proces emise fotonů rentgenového záření je tedy poměrně nehospodárný, jelikož pouze z 1% urychlených elektronů dojde k této emisi. Zbylých 99% se přeměňuje na energii tepelnou. Anoda proto musí být intenzivně chlazena vodou, vzduchem nebo rotací, při které se neustále mění místo dopadu elektronového svazku. Vlastnosti produkovaného záření ovlivňuje zvolený materiál anody. Tím může být například nejpoužívanější molybden nebo měď, ale i wolfram, stříbro či zlato. Anoda dále může být pevná nebo rotační. Základním rozdílem pevné a rotační anody je, že pevná anoda je chlazená vodou, rotační pak samotným otáčením a rozprostřením tepla po celém obvodu anody [34,35,36].

Díky tomu mají rotační anody delší životnost a je možné použít i vyšší energii dopadajících elektronů, která by u pevné anody vedla k jejímu roztavení. Pevná anoda se používá zejména v krystalové strukturní analýze, rotační pak v lékařských oborech. U rotační anody bývá časté její umístění v ochranném, většinou olejovém krytu, který slouží nejen jako mechanická ochrana, ale také k jejímu chlazení a elektrické izolaci, která je potřebná k možnému použití vysokých napětí. Katoda je průchodem elektrického proudu žhavena na teplotu přibližně 2 000 °C. Tím dochází k emisi volných elektronů z katody. Množství emitovaných elektronů závisí na hodnotě žhavícího napětí. Vysoké napětí přivedené na anodu vyvolá velký potenciálový rozdíl mezi anodou a katodou. Katodou emitované elektrony jsou tak urychlovány a získávají značnou kinetickou energii, dopadají velkou rychlostí na anodu, kde prudkým brzděním vznikají záření charakteristické a brzdné. Rentgenová spektra (*Obrázek 3-7*) jsou tedy vytvořena ze dvou složek: ze spojitého (brzdného) spektra a ze spektra čárového (charakteristického) [36].



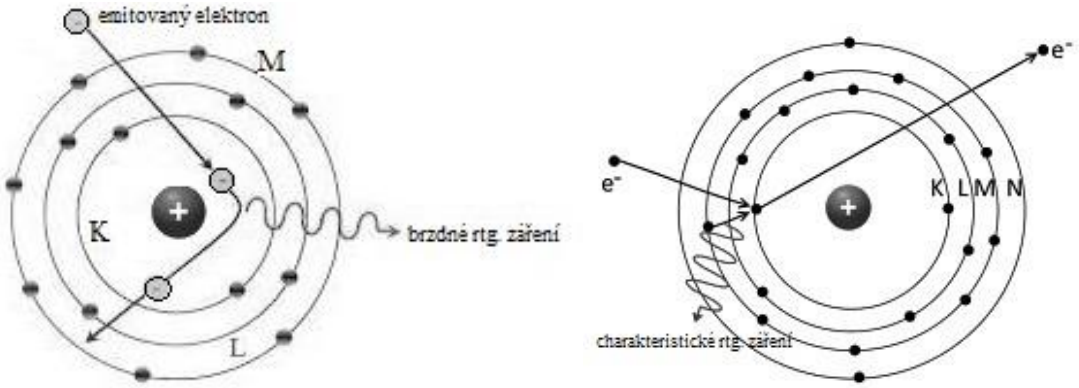
Obrázek 3-7: Spektrum rentgenového záření [36].

Brzdné záření můžeme popsat tím, že elektrony se značnou kinetickou energií pronikají do bezprostřední blízkosti atomového jádra anodového materiálu. Tím se elektron dostane do silného elektrostatického pole v jádru atomu, kde prudce zpomalí a zakřiví svoji dráhu. Elektrony ztrácejí velkou část své kinetické energie ve formě fotonů rentgenových paprsků. Vyzařované fotony mají různé vlnové délky při stejném anodovém napětí z několika důvodů. Prvním důvodem je, že rychlost dopadajících elektronů na anodu není stejná, což znamená, že každý urychlený elektron má jinou kinetickou energii. Druhým důvodem je, že každý elektron proniká jinou vzdáleností od jádra a ztrácí tak jinou hodnotu své kinetické energie. Třetím důvodem může být možné vícestupňové brzdění. Získané spektrum se nazývá spojité. Princip brzdného záření znázorňuje *Obrázek 3-8a).* Při zvyšování intenzity proudu (vzrůstu počtu elektronů dopadajících na anodu) za konstantního napětí U roste intenzita všech vlnových délek ve stejném poměru [36].

Elektronová konfigurace atomového obalu je závislá na počtu protonů v jádře a je pro každý prvek specifická. Energetické rozdíly mezi hladinami jsou tedy pro každý prvek jiné a vyzařované fotony se proto nazývají charakteristické rentgenové záření. Charakteristické záření je popsáno tím, že elektron dopadající na anodu vyrazí z některé vnitřní hladiny elektronového obalu atomu elektron, které přísluší energie E1. Na uvolněné místo přeskočí elektron z některé vnější hladiny o energii E2. Přitom se uvolní foton rentgenového záření o energii

$$E = E_2 - E_1 = hf \quad [\mathrm{J}], \tag{3.2.1}$$

kde h je Planckova konstanta $6{,}625.10^{-34}$ [J.s] a f je frekvence fotonu [s^{-1}]. Délka vlny, která se při přechodu vyzáří, odpovídá rozdílu energií odpovídajících hladin charakteristických pro daný atom. Intenzita charakteristických linií může být až o dva řády vyšší než je intenzita spojitého záření téže vlnové délky. S růstem budícího napětí roste intenzita charakteristického záření (neboť vzroste počet elektronů dopadajících na anodu za jednotku času), ale jeho vlnová délka se nemění; ta záleží na materiálu anody. Princip vzniku charakteristického záření znázorňuje obrázek *Obrázek 3-8b)* [33,35,36].



Obrázek 3-8: a) Brzdné a b) charakteristické rentgenové záření [36].

Charakteristická spektra jsou velmi jednoduchá a klasifikují se v souhlase s hladinami, z nichž byl elektron uvolněn, jako série K, L, M. S růstem protonového čísla Z zářící látky se spektra posouvají ve směru k větším energiím. Vlnové délky rentgenových spektrálních linií klesají systematicky s růstem Z. Příčina spočívá v tom, že charakteristické rentgenové paprsky mají původ v té časti elektronového obalu, která je určena jen nábojem jádra [36].

Intenzita rentgenového záření závisí na počtu elektronů dopadajících na anodu a reguluje se změnou proudu, kterým se žhaví vlákno katody. Pronikavost záření závisí na velikosti urychlujícího napětí mezi anodou a katodou rentgenky. Podle jeho velikosti dělíme rentgenové záření na tvrdé (velmi pronikavé) a měkké (méně pronikavé). Čím je anodové napětí vyšší, tím větší energii mají urychlované elektrony, tím kratší vlnovou délku má vzniklé záření a pronikavost je tím větší [35].

Pohlcování rentgenového záření různými materiály závisí na jejich protonovém čísle a na tloušťce pohlcující vrstvy. Čím větší je protonové číslo atomů materiálu, tím víc tento materiál záření pohlcuje. Průmyslové využití (defektoskopie) je založeno na tom, že vnitřní vady znamenají změnu tloušťky pohlcující vrstvy a tím i změnu intenzity procházejícího rentgenového záření [35].

Rentgenové záření vyvolává luminiscenci (světélkování) některých látek (znázorňuje *Obrázek 3-9*). Světélkování krystalků kyanidu platna-barnatého přivedlo W.C. Röntgena k objevu nového záření a dlouhou dobu bylo luminiscenční stínítko základním prvkem rentgenového přístroje. Dnes je již nahradily polovodičové detektory, televizní systémy a digitální zpracování obrazu. Rentgenové záření ionizuje vzduch a jiné plyny. Na této vlastnosti je založena např. funkce některých typů indikátorů rentgenového záření (ionizační komory, G-M detektory,..) [35].

Obrázek 3-9: Ukázka katodové luminiscence (hrubozrnný tmavý granit – durbachit) [38].

Rentgenová difrakce má širokou možnost využití, především však v následujících oblastech:

1. Diagnostika (rozpoznávání a určování chorob) a léčení některých chorob (radioterapie)
2. Průmysl (kontrola materiálu – defektoskopie)
3. Umění (pomocník pro odhalování padělků bez poškození uměleckých předmětů)
4. Studium struktury látek (Rentgenová difrakce se stala pro krystalografii základní metodou pro určení prostorového uspořádání atomů pevných látek.) [35].

Interakce rentgenového záření s hmotou

Interakce rentgenového záření se řadí mezi záření nepřímo ionizující. To znamená, že jeho kvanta nejsou elektricky nabita; svou kinetickou energii předávají v látce nejprve nabitým částicím (většinou elektronům, někdy atomovým jádrům) a ty teprve přímými účinky na atomy látku ionizují. Interakce rentgenových paprsků s hmotou vede ke vzniku jevů, které způsobují předání energie procházejících rentgenových paprsků sekundárnímu záření [39]. Jejich základní rozdělení je na následujícím *Obrázku 3-10*:

sekundární záření	fluorescenční rentgenové záření	
	rozptýlené záření	klasický (koherentní, pružný) rozptyl
		kvantovaný (nekoherentní, nepružný, Comptonův) rozptyl
	elektronová emise	fotoelektrony
		Comptonovy elektrony (elektrony zpětného odrazu)
		párové elektrony

Obrázek 3-10: Základní efekty vzniklé interakcí rentgenového záření s hmotou [37].

Každý předmět, který je ozářen primárním zářením, se obecně stává zdrojem slabšího sekundárního záření. Při interakci částic s atomy a atomovými jádry na ně působí elektrické a jaderné síly, čímž se může měnit směr pohybu částic – docházet k jejich rozptylu. Z hlediska energetické bilance se rozptyl dělí na pružný a nepružný rozptyl [39].

Pružný rozptyl je jev, při kterém se kinetická energie nemění v jiný druh energie. Pružný rozptyl nastává především při nižších energiích, pod prahem složitějších procesů jako je excitace, ionizace, tvorba dalších částic. Při pružném rozptylu je splněn zákon o zachování energie a hybnosti nalétávající částice a rozptylujícího centra (atomu či jádra). Částice pokračuje v pohybu obecně odlišným směrem a s nižší energií a hybností, jejíž část byla předána rozptylujícímu tělesu [39].

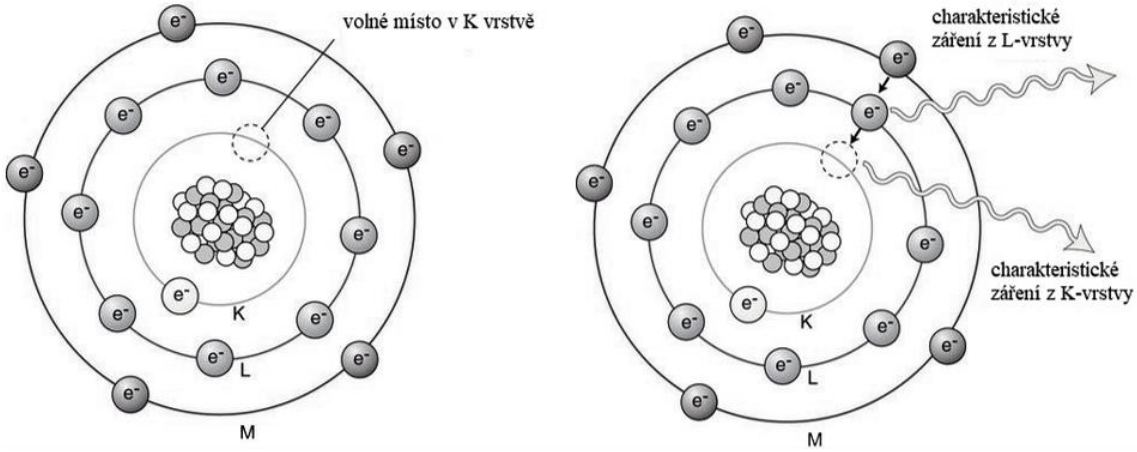
Dochází-li k přeměnám kinetické energie částice na jiné druhy energie při jiných procesech než mechanickém pohybu (např. emisi kvant záření, změnám vnitřní struktury – excitace, de-excitace), jedná se o nepružný rozptyl. Nepružný rozptyl nastává při energiích vyšších než excitační či ionizační energie atomů nebo atomových jader a je doprovázen excitací nebo ionizací atomů [39].

Fluorescenční rentgenové záření vzniká ve chvíli, kdy foton primárního rentgenového záření o vlnové délce λ_1 vyrazí elektron z vnitřní hladiny elektronového obalu atomu a na jeho

místo přeskočí elektron z některé vnější hladiny (*Obrázek 3-11*). Vyzáří se foton sekundárního rtg. záření o vlnové délce λ_2, přičemž platí

$$\lambda_2 \rangle \lambda_1 \tag{3.2.2}$$

Tohoto jevu se využívá ke spektrální chemické analýze [40]. Tento rychlý proces vyžaduje určité procento energie, která je rovna diferenci energie mezi vnitřními elektronovými vrstvami atomu z každého prvku zkoumané části předmětu. Tato fluorescenční energie rentgenových paprsků je měřena a její hodnota je posléze porovnávána s hodnotami charakteristickými pro jednotlivé prvky, které se mohou nalézat ve vzorku. Elektrony mohou de-excitovat kaskádovitě, takže se může objevit spektrum různých fotonů (absorpční hrany) a právě toto fluorescenční spektrum se používá k identifikaci atomu. Pro účely rentgenové difrakce má fluorescenční záření příliš malou intenzitu a jako zdroj rtg. záření ho prakticky nepoužíváme. [39].



Obrázek 3-11: Princip fluorescenčního záření [40]

Bez dalšího rozboru zde jen zmíním neionizační procesy, k nimž dochází při interakci elektromagnetického záření s látkou:

- Bez interakce - kvantum záření může "volně proletět" mezi atomy látky. K tomu často dochází zvláště u tvrdého záření při průchodu lehkými materiály

- Thompson-Rayleighův koherentní rozptyl záření na elektronech vázaných v atomovém obalu nastává v oblasti nízkých energií. Přenáší se při něm pouze hybnost, nikoli energie (lehký foton se odráží od celého atomu, jehož hmotnost je mnohonásobně větší). Interakce s elektromagnetickou vlnou vyvolá oscilace v elektronovém obalu a oscilující elektrony pak zpětně vyzáří sekundární elektromagnetické záření stejné vlnové délky, avšak odlišného směru (pružný rozptyl). Veškerá energie primárního fotonu se přenáší na foton sekundární.

- Thomsonův rozptyl na volných elektronech se uplatňuje především v kovech a ionizované plasmě, kde je velký počet volných elektronů.

- Excitace elektronů na vnějších slupkách atomů, načež se při de-excitaci vyzařuje viditelné nebo infračervené záření [39].

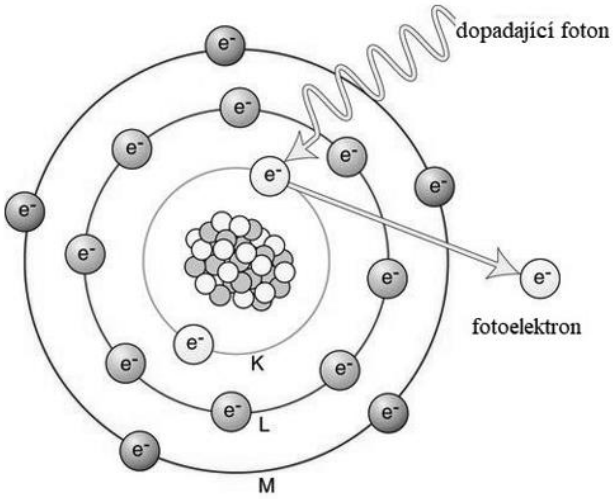
Z hlediska vlastní fyziky ionizujícího záření nemají tyto procesy téměř žádný význam - pro záření gama nastávají jen s velmi malým účinným průřezem a nevedou k ionizačním účinkům. Jsou však důležité z hlediska atomové fyziky, interakce měkčího záření s atomy. Interference rentgenového záření při koherentním rozptylu na atomech v krystalových mřížkách se využívá při rentgenové difrakční analýze struktury pevných látek. Thomsonův rozptyl na elektronech je důležitý ve fyzice plasmy a v astrofyzice, excitace a následná de-excitace atomů je zdrojem značné části viditelného, infračerveného a UV elektromagnetického záření, které lze v přírodě pozorovat [39].

Interakce RTG záření s látkou, vedoucí k ionizačním účinkům, může probíhat čtyřmi různými způsoby:
- fotoefekt
- Comptonův rozptyl
- tvorba elektron-pozitronových párů
- jaderný fotoefekt

Fotoefekt (*Obrázek 3-12*) je děj, při kterém foton RTG záření interaguje s elektronem e^- vázaným v atomovém obalu a následně mu předá veškerou svou energii a zanikne. Energie fotonu při tomto absorpčním ději se spotřebuje na uvolnění elektronu z atomového obalu a na kinetickou energii vyraženého fotoelektronu. Elektron, který získal tuto energii, se uvolní z vazby v atomu a vyletí s kinetickou energií

$$E_k = E_{rtg} - E_v , \tag{3.2.3}$$

danou rozdílem energie záření E_{rtg} a vazbové energie E_v elektronu v atomu. K fotoefektu dochází pouze tehdy, když je energie dopadajícího fotonu vyšší než vazbová energie elektronu na příslušné slupce [37].



Obrázek 3-12: Schéma fotoefektu [40]

Comptonův efekt, také známý jako modifikovaný nebo Comptonův rozptyl, nastává, pokud se foton rentgenového záření „srazí“ s elektronem buďto volným (tak je tomu v kovech

nebo v plasmatických skupenství látky), nebo jen slabě vázaným v atomu (energie dopadajícího fotonu musí být podstatně větší než vazbová energie elektronu v atomu – tato slabá vazba pak není schopna přijatou energii dostatečně rychle převést na celý atom, takže energie interakce se rozdělí pouze mezi foton a elektron), předá mu jen část své energie, pružně se „odrazí“ od tohoto elektronu a bude pokračovat ve svém pohybu ve změněném směru a s nižší energií. Pravděpodobnost Comptonova rozptylu roste s hustotou terčových elektronů v látce, tedy s hmotnostní hustotou látky ρ a protonovým číslem Z; klesá s rostoucí energií fotonů. Comptonův rozptyl se relativně nejvíce uplatňuje v záření středních a vyšších energií v látkách s nízkým protonovým číslem Z (voda, tkáň). Comptonův rozptyl v zásadě může probíhat i na atomových jádrech; má však velmi nízký účinný průřez a vzhledem k velké hmotnosti jader je změna energie odraženého kvanta též relativně malá. Tento jev se v praxi neuplatňuje, projevuje se jen v korekcích materiálových parametrů, charakterizujících průchod záření látkami [37].

Comptonův rozptyl se může několikrát opakovat, až foton opustí látku, nebo ztratí tolik energie, že zaniká fotoefektem na některé z elektronových hladin atomů. Tato interakce se také nazývá modifikovaný rozptyl, protože původní foton má po interakci méně energie [37].

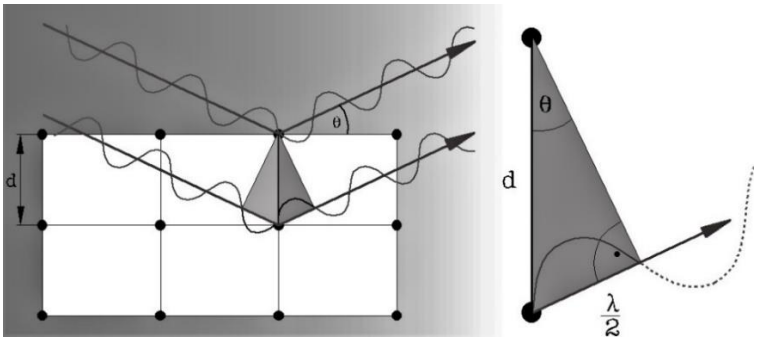
Rentgenová difrakce a Braggův zákon

Rentgenová difrakce je stará metoda zkoumání krystalových struktur studované látky. O její objev se zasloužili Němci: Max von Laue, Walter Friedrich a Paul Knipping. V roce 1912 ozářili krystal modré skalice RTG svazkem a zjistili, že rozptýlená energie se od krystalu šíří pouze v určitých směrech, zatímco v jiných vyhasíná. Tento významný objev nedestruktivní interakce RTG záření s krystalickými materiály vedl ke vzniku nové analytické techniky – RTG strukturní krystalografie [41].

Rentgenová difrakce (XRD) spoléhá na duální vlnovou/částicovou povahu rentgenového záření, aby získala informace o struktuře krystalických materiálů. Primární použití této techniky je identifikace a charakterizace sloučenin na základě jejich difraktogramu. Dominantním efektem, ke kterému dochází, když dopadající záření monochromatického rentgenového záření interaguje s cílovým materiálem, je rozptyl tohoto rentgenového záření z atomů v cílovém materiálu. V materiálech s pravidelnou strukturou (tj. periodickou strukturou) podléhá rozptýlené rentgenové záření konstruktivnímu skládání a destruktivnímu rušení. Toto je proces difrakce. Difrakci rentgenového záření krystaly popisuje Braggův zákon (*Obrázek 3-13*), který říká, že dopadá-li svazek paprsků rentgenového záření s vlnovou délkou λ na krystal pod úhlem ϑ vůči systému rovnoběžných rovin s charakteristickou vzájemnou vzdáleností d, ke vzniku interferenčního maxima vzájemně rovnoběžných paprsků dojde opět, když se bude jejich dráhový rozdíl ($2d \sin \vartheta$) rovnat celočíselnému násobku vlnové délky. Lze tedy psát:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \tag{3.2.4}$$

kde n = 1, 2, 3,… udává řád rozptýleného svazku [37].



Obrázek 3-13: Schématické vysvětlení Braggova zákona [42].

Směry možných difrakcí závisí na velikosti a tvaru jednotkové buňky materiálu. Intenzity ohybových vln závisí na druhu a uspořádání atomů v krystalové struktuře. Většina materiálů však nejsou monokrystaly, ale jsou složeny z mnoha drobných krystalitů orientovaných do různých směrů a nazývaných polykrystalický agregát nebo prášek. Když je prášek s náhodně orientovanými krystaly umístěn do dráhy rentgenového záření, lze identifikovat danou atomární rovinu, pro kterou je splněn Braggův zákon. Pokud se experimentální úhel systematicky mění, budou detekovány všechny difraktující atomární roviny z práškového vzorku [34,35,36].

Stěžejní vztahy, objasňujících základy teorie difrakce

Elektrony mají energii danou urychlovacím napětím. Kinetickou energii E_k elektronu dopadajícího na anodu rentgenky lze vypočítat následovně:

$$E_k = eU \,, \tag{3.2.5}$$

kde e je náboj elektronu ($e = -1{,}602.10^{-19}$ C) a U je urychlovací napětí mezi katodou a anodou (V). Rychlost v elektronu, dopadajícího na anodu rentgenky, pak vyjádříme vztahem:

$$v = \sqrt{\left(\frac{2eU}{m}\right)}, \tag{3.2.6}$$

kde m je hmotnost elektronu ($m = 9{,}1\times10^{-31}$ kg). Elektrony ztrácí energii v mnoha srážkách s atomy anody, současně se uvolňuje teplo a spojité rentgenové záření o energii:

$$E_{rtg} = hf \,, \tag{3.2.7}$$

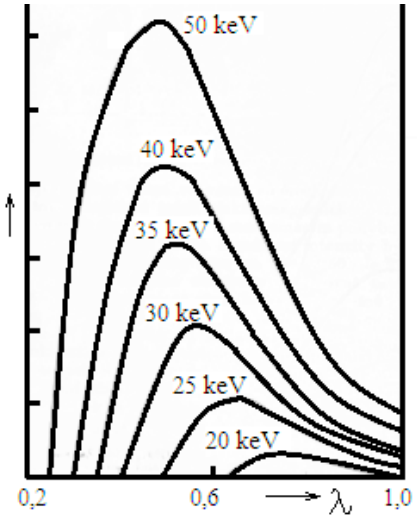
kde h je Planckova konstanta $6{,}625\text{x}10^{-34}$ [J.s] a f je frekvence záření [J]. Nejnižší vlnová délka rtg.záření odpovídá ztrátě celkové energie elektronu při jediné srážce:

$$eU = hf = \frac{hc}{\lambda_{\min}}. \tag{3.2.8}$$

Dosadí-li se $e = 1{,}602\text{x}10^{-19}$C, pak pro pracovní napětí rentgenky U ve voltech dostaneme λ_{min}=1,2430/U. Mezní vlnová délka λ_m – nejkratší vlnová délka rentgenového záření, vznikajícího při určitém napětí mezi katodou a anodou se získá dle vztahu:

$$\lambda_m = \frac{hc}{eU}, \tag{3.2.9}$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6{,}6\times10^{-34}$ J×s) a c je rychlost světla ve vakuu ($c = 3\times10^{8}$ m/s).



Obrázek 3-14: Závislost spektrální intenzity spojitého záření na energii primárních elektronů [36].

Foton má jako částice pole nulovou klidovou hmotnost, tj. existuje pouze za pohybu, a to ve vakuu s maximální rychlostí c a s maximální hybností p = mc. Jeho energie E je přesně určena prostřednictvím Planckova:

$$E = hf \tag{3.2.10}$$

a Einsteinova vztahu:

$$E = mc^2, \tag{3.2.11}$$

kde f je frekvence záření (fotonu) [J], h je Planckova konstanta $6{,}625\text{x}10^{-34}$ [J.s], m je hmotnost fotonu [kg] a c je rychlost fotonu ve vakuu 3.10^8 [$m.s^{-1}$].

Na základě relativistického vztahu ekvivalence energie a hmotnosti, tzn. $E = mc^2$ lze fotonu přiřadit také určitou hmotnost (nejedná se však o klidovou hmotnost, která je nulová, ale o pohybovou hmotnost), projevující se setrvačnými i gravitačními vlastnostmi. Tato energie způsobuje, že na foton působí gravitace dle obecné teorie relativity a on sám gravitačně působí na okolí.

Pomocí relativistického vztahu pro energii pohybující se částice $E = \sqrt{(m_0^2c^4 + p^2c^2)}$ a ze skutečnosti, že klidová hmotnost fotonu je nulová, tzn. $m_0 = 0$, lze hybnost fotonu p vyjádřit jako

$$p = \frac{E}{c} = \frac{hf}{c} = \frac{h}{\lambda} \tag{3.2.12}$$

Přestože je klidová hmotnost fotonu nulová, můžeme z předchozího vztahu určit jeho relativistickou hmotnost. Pokud se uvede, že p = mc, dostaneme

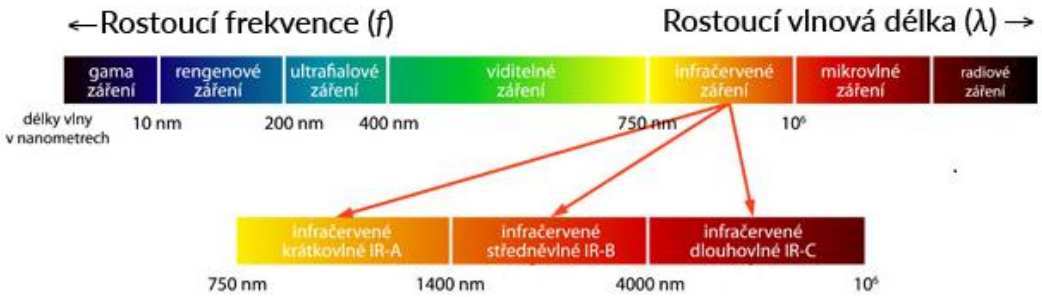
$$m = \frac{hf}{2c} = \frac{h}{c\lambda} \tag{3.2.13}$$

Zmíněné rovnice vytváří základy pro pochopení rentgenové difrakční analýzy [41,44,54].

3.3 Infračervená a Ramanova spektroskopie

Infračervená (IR) a Ramanova spektroskopie patří do skupiny nedestruktivních analytických metod, při kterých zkoumaný vzorek není analýzou poškozen, a přesto poskytuje informaci o svém složení. Obě techniky jsou komplementární a z vibračních stavů materiálů poskytují informace o molekulární struktuře. Získané hodnoty vibračních energií souvisí s chemickými vazbami a také s molekulovou geometrií a hmotnostmi jader, tedy s molekulovou strukturou. Podstatou infračervené spektroskopie je interakce infračerveného záření se studovanou látkou. V případě pohlcení fotonu studovanou látkou mluvíme o absorpční infračervené spektroskopii a v případě vyzáření fotonu mluvíme o emisní infračervené spektroskopii [31,45].

Infračervené záření je elektromagnetické záření v rozsahu vlnočtů - 12500 až 20 cm^{-1} a vlnových délek 760 nm až 1 mm, resp. energii fotonů mezi 0,0012 až 1,63 eV. Infračervené záření tedy leží mezi viditelným zářením na jedné straně a zářením mikrovlnným na straně druhé, jak znázorňuje obrázek *Obrázek 3-15* [45].



Obrázek 3-15: Elektromagnetické spektrum a rozdělení IR záření [57].

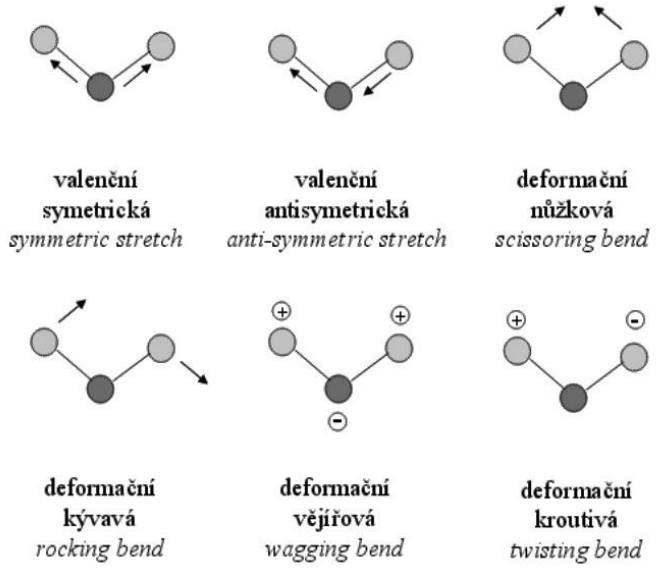
Infračervená spektroskopie zkoumá přechody mezi energetickými hladinami. Každému možnému přechodu odpovídá spektrální čára, která je charakteristická svou frekvencí (vlnovou délkou), šířkou, intenzitou a tvarem. IČ spektrum zkoumaného materiálu je soubor spektrálních čar (linií), kdy příslušná veličina (poloha, integrální veličina spektrální čáry, apod.) závisí na energii kvanta. Při porovnávání s rentgenovou difrakcí parametry difrakčních čar (linií) nelze nazvat spektrem, ale difraktogramem [31,45].

Infračervená spektroskopie tedy zkoumá absorpční, emisní a difúzní spektra atomových systémů, jakož i vlastnosti zářivých přechodů mezi energetickými hladinami. Cílem této experimentální metody je získat z naměřených dat informace o struktuře a vlastnostech molekul a o silách mezimolekulárních interakcí. Lze ji dělit dle různých

hledisek. Může se dělit dle objektů, ve kterých spektra vznikají nebo dle frekvenčních vlastností elektromagnetického záření [31].

Spolu s infračervenou spektrometrií patří do tzv. molekulové vibrační analýzy i Ramanova spektrometrie. Základním principem této nedestruktivní metody je měření rozdílu energií tzv. vibračních hladin molekuly. Molekuly mohou různě vibrovat, což znamená, že se může měnit délka a úhel chemických vazeb mezi jednotlivými atomy. Zmíněné vibrace jsou kvantovány, což znamená, že různé molekulové vibrace mají přiřazenou právě jednu hodnotu energie [31,45].

Chemické vazby nejsou tuhé a nepružné entity, ale jsou schopné vykonávat řady různých vibrací. Z tohoto úhlu pohledu se zdá, že se molekuly chovají jako kuličky spojené s pružinami. Kuličky představují atomy a pružiny představují chemické vazby. Vibrace vazby mohou být několika obecných typů a jejich základní rozdělení znázorňuje *Obrázek 3-16*. V případě valenčních vibrací hovoříme o změně délky vazby a v případě vibrací deformačních o změně vazebného úhlu. Protahovací vibrace zahrnují pohyby atomů ve směru vazby, zatímco ohybové vibrace (nebo deformace) zahrnují pohyby vedoucí k odpovídajícím změnám úhlu vazby. Energie vibrací závisí na pevnosti vazby a na hmotnosti vázaných atomů [46].



Obrázek 3-16: Typy vibrací rozdělené na valenční a deformační. Valenční vibrace (zabývající se změnou délky vazby) jsou symetrické a antisymetrické, deformační vibrace (zabývající se změnou valenčního úhlu) jsou rovinné a mimorovinné. [58].

K vibracím vazby dochází na kvantovaných frekvencích, tedy pouze určité úrovně vibrační energetické hladiny jsou povoleny. Frekvence těchto vibrací jsou z velké části určeny pevností vazby, geometrií molekul a hmotnostmi spojujících atomů. Síla této vazby (a tedy i vibrační frekvence) jsou ovlivněny těmito faktory: a) rezonance, b) vodíková vazba, c) efekty odebírání a darování elektronů, d) hybridizace, e) sterické interakce a f) silová konstanta vazby. Proto, v závislosti na chemickém prostředí a dalších faktorech ovlivňující pevnost vazby se mohou vazby stejného obecného typu poněkud lišit v hodnotě jejich

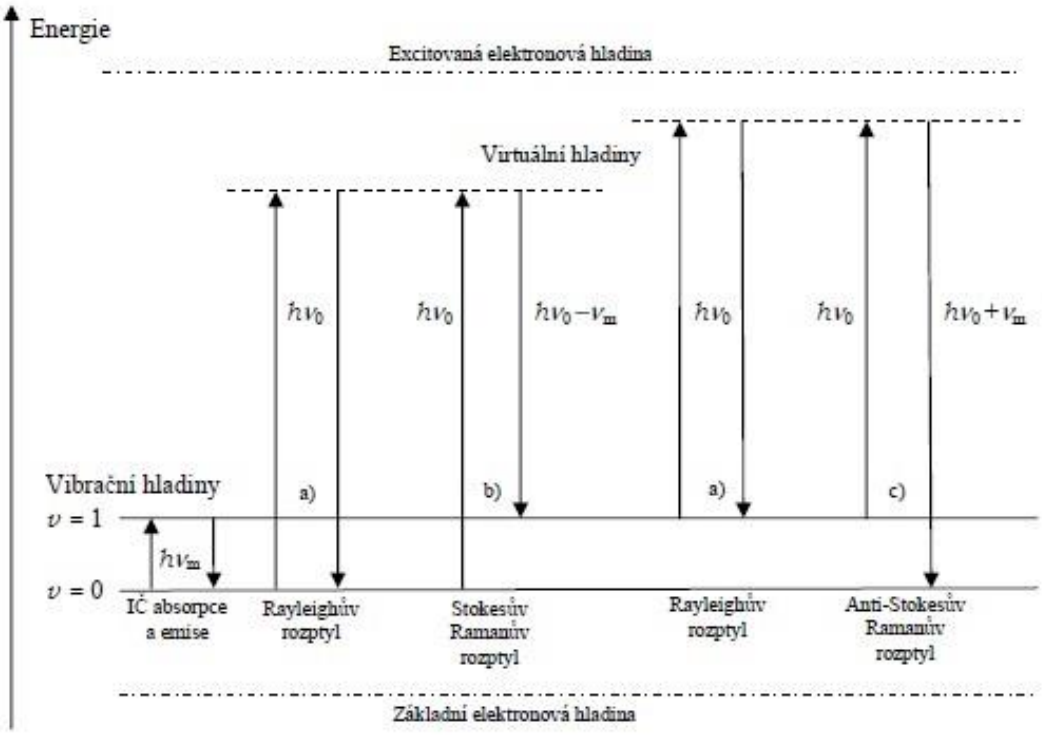
silových konstant a jejich vibračních frekvencí. Na silové konstanty lze pohlížet jako na měřítko tuhosti vazby. Jejich hodnoty jsou přímo úměrné pevnosti [46].

Veškeré světlo (včetně infračerveného) je klasifikováno jako elektromagnetické záření a skládá se z oscilujícího elektrického a magnetického pole. Je popsáno spojitou sinusoidou pravidelně se střídajících pohybů elektrických a magnetických polí. Typicky pro IR a Ramanovu spektroskopii budeme uvažovat pouze elektrické pole a zanedbáme složku magnetického pole [47].

Při rozptylu záření na molekulách převážná část rozptýleného záření má totožnou vlnovou délku stejně jako původní záření (tzn. elastický rozptyl). Ovšem u malé části rozptýleného záření se vlnová délka mění oproti budícímu záření. Tato malá část budícího záření (přibližně 10^{-8} nm) se podílí na nepružných srážkách fotonů s molekulou (u pružných srážek to byla tisícina, tedy 10^{-3} nm). Pokud dojde k nepružné srážce, dopadající foton předá část svojí energie molekule nebo od ní určité kvantum energie přijme. Rozptýlené záření tímto způsobem bude mít na rozdíl od budícího záření jinou frekvenci [47].

K energetickým přechodům molekuly mezi dvěma jejími vibračními hladinami dochází po interakci fotonu s molekulou. Zdrojem fotonů bývá nejčastěji laserový paprsek. Fotony mohou s molekulou interagovat v zásadě třemi způsoby (*Obrázek 3-17*):

- Rayleiův rozptyl - lineární rozptyl světla
- Stokesův rozptyl - nelineární rozptyl světla
- Anti–Stokesův rozptyl - nelineární rozptyl světla [31,45].



Obrázek 3-17: Vznik Ramanova rozptylu ve Stokesově oblasti a v anti-Stokesově oblasti [31,47].

Prvním typem rozptylu světla je lineární rozptyl světla. Při tomto rozptylu je shodná vlnová délka světla před rozptylem s vlnovou délkou světla po rozptylu. Délka vlny elektromagnetického záření se tedy rozptylem nezmění. Tzv. Rayleighův lineární rozptyl nám říká, že intenzita rozptýleného světla jako funkce souřadnic r a úlu β tj. I(r, β) je přímo úměrná čtvrté mocnině kruhové frekvence světelné vlny ω^4. Též lze říci, že intenzita rozptýleného světla je nepřímo úměrná čtvrté mocnině vlnové délky λ^4. Výsledek je dnes známý pod pojmem Rayleighův zákon. Platí, že čím je částice (jedná se o částici, na které se rozptyluje záření) větší, tím je i větší intenzita rozptýleného světla. K rozptylu záření na molekulách dochází v okamžiku, kdy se foton vstupujícího záření srazí s molekulou zkoumané látky. Přibližně tisícina zářivého toku vstupujícího (budícího) záření se podílí na pružných srážkách fotonů budícího záření s molekulami zkoumané látky [48].

Vznik Rayleighova rozptylu je zobrazen na *Obrázku 3-17 a)*. Při průběhu pružné srážky se energie (označována jako E) odraženého fotonu nezmění a u vzniklého rozptýleného záření tedy nedochází ke změně vlnové délky vůči záření budícímu. Foton záření se sráží s molekulou a v průběhu srážky se molekula dostává na virtuální excitovanou vibrační energetickou hladinu. Prakticky okamžitě však klesá zpět na původní základní energetickou hladinu. Tedy nedochází k žádnému pohlcení a k žádné emisi energie, foton po srážce s molekulou má totožnou energii (taktéž i frekvenci) jako před srážkou [47].

Druhým typem rozptylu světla je nelineární rozptyl světla. Při tomto rozptylu je odlišná vlnová délka světla před rozptylem oproti vlnové délce světla po rozptylu. Délka vlny elektromagnetického záření se tedy rozptylem mění. Stokesův a anti–Stokesův rozptyl se souhrnně označují jako Ramanův rozptyl (nepružný rozptyl světla). Výstupem Ramanovy spektroskopie je spektrum znázorňující rozdíl vlnové délky rozptýlených fotonů oproti původním fotonům na odezvě detektoru [31,49].

Ramanovou spektrometrií lze identifikovat anorganické i organické sloučeniny. Používá se v mineralogii při identifikaci minerálů a v ostatních oborech geologie a chemie [31].

Po interakci záření se vzorkem se molekuly vzorku rozkmitají a zaujmou jiný vibrační a rotační stav. Tato změna však nastane jiným mechanizmem než v případě infračervené spektrometrie, v níž dojde k tomuto stavu přímo absorpcí záření. Podmínkou aktivity molekuly v Ramanově spektru je změna její polarizovatelnosti v průběhu její vibrace. Polarizovatelností molekuly se rozumí míra schopnosti posouvání náboje molekuly působením elektrického pole a vytvářet tak indukovaný dipól. Má tak vztah k tvaru molekulových orbitalů a změna polarizovatelnosti je způsobena jejich deformací. Tuto schopnost mají především nepolární části molekul. Polární jsou méně polarizovatelné. Proto se v Ramanově spektru intenzivněji prosazují vibrace nepolárních vazeb [50].

U nepružných srážek fotonů a molekul nedochází ke změně kinetické energie, ale jenom vnitřní energie zúčastněných molekul. Změna vnitřní energie molekuly se projeví jako přechod z nižšího do vyššího vibračního stavu v případě Stokesova rozptylu, nebo v případě Anti-Stokesova rozptylu jako přechod z vyššího vibračního stavu do nižšího. Rozdíl mezi frekvencemi budícího záření a rozptýleného záření se značí jako Ramanův posun, který odpovídá frekvenci daného pásu v Ramanově spektru. K zaznamenání změny frekvence rozptýleného záření je potřeba v případě Ramanova rozptylu použít monochromatického záření [47].

U neelastické srážky fotonu budícího záření s molekulou je možné, že dojde ke změně energie fotonu (zvýšení i snížení). Pokud dojde ke snížení energie, tak foton předá molekule jisté kvantum své energie. Takové kvantum umožní molekule, aby přešla do vyššího vibračního stavu. Po srážce má foton nižší hodnotu energie, tedy i frekvence je nižší. Daný pás bude v Ramanově spektru posunut od pásu budícího záření k nižším energiím do tzv. Stokesovy oblasti. Na *Obrázku 3-17 b)* je znázorněna šipka, která značí posun k nižším frekvencím. [47].

Foton se sráží s molekulou a během této srážky se molekula dostává na některou excitovanou vibrační energetickou hladinu. Následně klesá na jinou energetickou hladinu (ta je oproti základní hladině vyšší). Po srážce molekuly s fotonem molekula zůstane v excitovaném vibračním stavu. Potřebná energie pro udržení molekuly v tomto stavu je odebrána fotonu. Ten má následně po srážce nižší energii (i frekvenci). Pokud ovšem foton energií zvyšuje, tak energií získává od molekuly. Velikost obdržené energie je shodná s energetickým kvantem, které molekula při přechodu z energetické hladiny uvolňuje. Po srážce má foton vyšší frekvenci a tedy i energii. Odpovídající pás bude posunut od pásu budícího záření k vyšším energiím v Ramanově spektru do tzv. anti-Stokesovy oblasti. Na *Obrázku 3-17 c)* je tento posun znázorněn šipkou. Posun je směrem k vyšším kmitočtům, tedy ke kratším vlnovým délkám [47].

Infračervenými spektry se sledují vibrační a rotační přechody v molekulách. Pokud je změna těchto vibračních či rotačních stavů spojena se změnou dipólových momentů, dochází k absorbci záření charakteristické pro danou vazbu v molekule. Zajímají nás deformace vazebných vzdáleností a to zejména v okolí minima energie, tedy v oblasti střední vzdálenosti, okolo které atomy kmitají. Energie vibračního pohybu je kvantována

$$E_\nu = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right), \qquad E_k = hf_k(n_k + \tfrac{1}{2}) \tag{3.3.1}$$

kde f_k je frekvence daného vibračního stavu, n_k je kvantové číslo (0, 1, 2, ...) a frekvence vibrace závisí na síle vazby mezi atomy a hmotnosti (druhu) atomů [50].

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M_r}} \tag{3.3.2}$$

$$M_r = \frac{m_1 * m_2}{m_1 + m_2}, \tag{3.3.3}$$

kde k je silová konstanta a M_r je redukovaná hmotnost. Energie vibračního pohybu po dosazení je:

$$E_\nu = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M_r}}\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tag{3.3.4}$$

Energie absorbovaného záření je pak:

$$E_{foton} = \Delta E \quad \text{a} \quad \nu_{foton} = \nu \tag{3.3.5}$$

Frekvence absorbovaného záření se musí rovnat frekvenci vibrace molekuly. Absorpcí energie se zvýší amplituda vibrací, frekvence vibrace se nezmění.

Dále platí výběrové pravidlo: „pro vibrační přechody harmonického oscilátoru jsou povoleny pouze přechody mezi sousedními hladinami."

$$\Delta\nu = \pm 1 \tag{3.3.6}$$

Základní frekvence odpovídají přechodům mezi základním a prvním excitovaným stavem, ty jsou nejpravděpodobnější. Vyšší harmonické přeskoky z 0 na 2 (nebo na 3) jsou málo pravděpodobné – nízká intenzita absorpce [50].

Aktivní jsou pouze ty vibrace v IR spektru, při kterých se mění dipólový moment μ (vektor závislí na rozdělení kladných a záporných nábojů v molekule). Neaktivní vibrace v IR spektru – nedochází ke změně vektoru μ.

3.4 Metody termických analýz

Metody termické analýzy jsou používány ve všech oblastech výzkumu i výroby při testování látek, u kterých dochází ke změně jejich chování a vlastností při definovaném zahřívání nebo chlazení. Do této skupiny metod zahrnujeme experimentální analytické metody, kterými sledujeme jak změnu fyzikálních vlastností, tak probíhající fyzikální a chemické jevy v závislosti na teplotě a čase. Z těchto měření získáváme základní informace o vlastnostech nejrůznějších látek ať už přírodních, a to rostlinného i živočišného charakteru, nebo syntetických materiálů. Není proto divu, že termická analýza nachází stále rostoucí využití. [84]

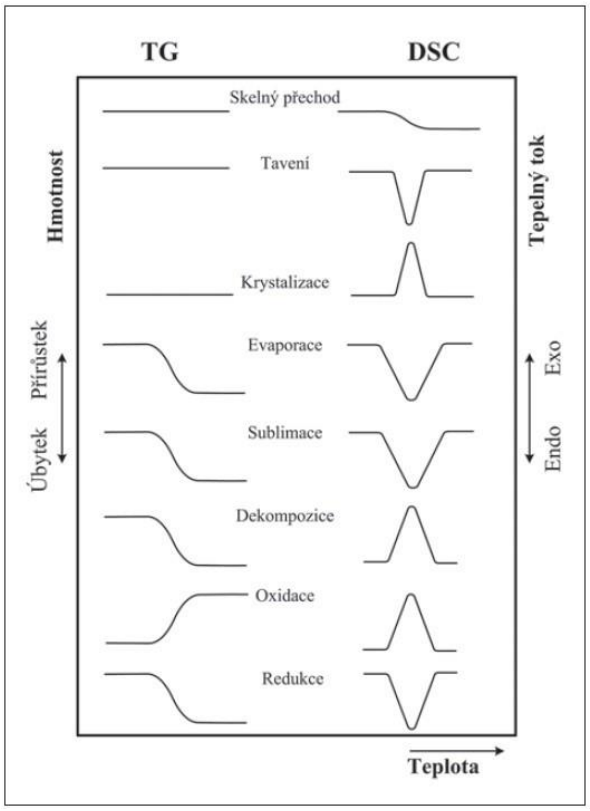
Při studiu látek termickou analýzou se zabýváme změnami, ke kterým dochází při jejich zahřívání (ochlazování) z pokojové teploty. Patří sem: fázové přeměny prvního řádu: skupenské přeměny (tání, tuhnutí, krystalizace, sublimace, var, kondenzace par) a změna krystalové struktury, které jsou doprovázeny změnou tepelného toku. Jsou buď exotermní, teplo se při nich uvolňuje, nebo endotermní, teplo je vzorkem pohlcováno. Dále jsou to přeměny 2. řádu, které probíhají beze změny entalpie, a chemické reakce: oxidačně-redukční, rozklady, disociace, dehydratace a také desorpce a další procesy, které jsou spojené se změnou hmotnosti vzorku. U přeměn, které nejsou spojeny s entalpickou změnou, kam patří i teplota skelného přechodu, dochází ke změně určité vlastnosti (měrného tepla, roztažnosti, tepelné vodivosti a magnetických vlastností) látek. [84]

Metody termické analýzy, které jsou používány při studiu krystalických i nekrystalických látek, můžeme rozdělit na metody konvenční a nekonvenční. Do první skupiny patří diferenční termická analýza (DTA), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), termomechanická analýza (TMA) a termogravimetrie (TG). Při těchto metodách je možné pracovat buď při konstantní teplotě, označujeme je jako izotermické, nebo při konstantní rychlosti ohřevu (chlazení), pak jsou označovány jako neizotermické metody. [84]

Nejčastěji využívanými metodami termických analýz jsou termogravimetrie (TG) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Při aplikaci TG je ale nutné si uvědomit, že s její

pomocí lze zaznamenat pouze chemické reakce, které jsou doprovázeny úbytkem hmotnosti. Proto je v praxi tato metoda často kombinována s ostatními analýzami. Jednou takovou kombinací je tzv. simultánní termická analýza STA (Simultaneous Thermal Analysis), která kombinuje termogravimetrii například s diferenční skenovací kalorimetrií či s diferenční termickou analýzou. Kombinací výsledků TG a DSC či DTG (derivační termogravimetrie) lze odhalit i reakce, které nejsou doprovázeny změnou hmotnosti (například tavení, krystalizace, skelný přechod, apod.). Popis fyzikálně-chemických procesů a přeměn lze identifikovat dle tvaru a geometrie výsledných křivek TG a DSC, jak znázorňuje *Obrázek 3-18*. [84,85]

Systém simultánního tepelného analyzátoru, který byl použit v této práci pro analýzu vzorků, spojuje právě tyto dvě metody. Termogravimetrické analyzátory (TGA) měří změnu hmotnosti (ztráta nebo přírůstek) a rychlost změny hmotnosti jako funkce teploty, času a atmosféry. Diferenciální skenovací kalorimetry (DSC) měří teploty a tepelné toky spojené s tepelnými přechody v materiálu. Vlastnosti měřené technikami DSC zahrnují skelné přechody, „studenou“ krystalizaci, fázové změny, tání, krystalizaci, stabilitu produktu, kinetiku vytvrzování a oxidační stabilitu. [84,85]



Obrázek 3-18: Chování křivek TG a DSC při různých fyzikálně-chemických procesech [85].

Termodynamika termické analýzy

Většina metod termické analýzy sleduje příslušné vlastnosti systému (hmotnost, energii, rozměr, vodivost apod.) jako dynamickou funkci teploty. Základním jevem důležitým pro tyto metody je změna entalpie (ΔH). Každou fyzikální a chemickou změnu lze charakterizovat změnou obsahu Gibbsovy volné energie (ΔG), která je daná vzorcem

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.4.1)$$

kde ΔH je entalpie, T je absolutní teplota a ΔS je entropie děje. [89]

Každý systém se snaží dosáhnout takového stavu, kterému odpovídá nižší hodnota Gibbsovy volné energie. Jako příklad můžeme uvést přechod látky z jedné krystalické formy do druhé, která má za dané teploty menší obsah volné energie a je tedy stálejší. Vytváření krystalické struktury nebo jiného stavu s nižší hodnotou volné energie může při ohřevu vzorku probíhat i přes jednotlivé mezistupně. Příkladem takové přeměny může být tání, var, sublimace, krystalická přeměna apod. Každou přeměnu charakterizuje teplota a změna entalpie. Změnu entalpie může provázet i změna hmotnosti sledované látky. [89]

Termogravimetrie (TG)

TG je jednou ze základních metod termické analýzy. TG patří mezi dynamické analytické metody a jejím základním principem je měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování. Změny hmotnosti se vyjadřují v závislosti na teplotě m = f(T) resp. čase m = f (t) termogravimetrickými křivkami. TG křivky podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu. Na osu x se vynáší čas (v min), popř. teplota (ve °C nebo K) a na osu y hmotnost (v mg nebo %). TG křivka ve svém průběhu obsahuje úseky vodorovné s osou x, tzv. prodlevy, a zlomy. Prodlevy jsou úseky, kdy ještě nedošlo k žádné změně hmotnosti vzorku. Zlomy naopak naznačují, že se analyzovaný vzorek začíná rozkládat (mění svoji hmotnost). Po dosažení určité teploty nastává další prodleva. Jednotlivé zlomy představují úbytky hmotnosti. [59, 89]

Vlivy působící na měření jsou následující: konstrukce a materiál zařízení (tepelné zdroje, druhy termočlánků, jejich umístění a upevnění, systém zaznamenávání termoanalytických křivek, mechanismus vah apod.), experimentální podmínky (rychlost zahřívání a rychlost záznamu křivky - obecně se využívá rychlosti 2-10 °C za minutu, zvětšováním rychlosti zahřívání se zvyšuje i počáteční a koncová teplota zlomu. Nižší rychlost ohřevu a pomalé zaznamenávání křivky umožňuje klasifikování následných reakcí. Rychlost zahřívání vzorku závisí na hmotnosti vzorku, geometrii vzorku, atmosféře reakčního prostoru. [59,89]

Z hlediska velikosti částic je průběh reakce rychlejší použitím jemnějších částic, jsou reaktivnější a snižují počáteční a koncovou teplotu. Naopak použitím hrubších částic reakce probíhá pomaleji a mohou vznikat i meziprodukty, které by v případě rychlejší reakce vymizely. Tepelnou vodivost a dobu reakce ovlivňuje upěchování vzorku a jeho kontakt s kelímkem. [89]

Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

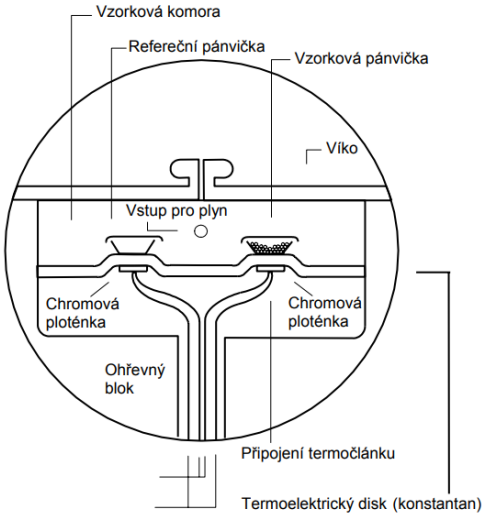
Diferenční termická analýza (DTA) je dynamická tepelně analytická metoda, při níž se sledují teplotní efekty zkoumaného vzorku spojené s jeho fyzikálními nebo chemickými změnami při jeho plynulém, lineárním ohřevu nebo ochlazování. Touto metodou se měří

teplotní rozdíly mezi zkoumaným a srovnávacím (indiferentním) vzorkem, vznikající při jejich současném ohřevu, který je lineární funkcí času. Zatím co teplota vzorku srovnávacího sleduje zvolený teplotní program, teplota zkoumaného vzorku podléhá změnám, které jsou obrazem fyzikálních a chemických přeměn, jenž v něm probíhají. Grafický záznam závislosti rozdílu teplot obou vzorků na lineárně rostoucí nebo klesající teplotě systému vykazuje pak ostrá snížení nebo zvýšení sledovaných teplotních rozdílů podle toho, zda se při probíhající přeměně spotřebovává nebo uvolňuje teplo. Metoda je tedy založena na měření teplotních rozdílů mezi skutečnou teplotou zkoumaného vzorku a teplotou definovanou zvoleným teplotním programem. Touto metodou lze postihnout všechny fyzikální nebo chemické změny hmoty, provázené změnou entalpie, která se projevuje jak změnou endotermní nebo exotermní. Mohou to být fázové přeměny prvého a druhého řádu i chemické reakce různého typu. [88]

Praxe termické analýzy ukázala, že z pouhého teplotního efektu nelze nic vyvodit o druhu probíhající přeměny ani o tom, zda jde o fázovou přeměnu nebo o chemickou reakci a zda tato změna probíhá v jednom nebo několika stupních. Druh a mechanismus zaregistrované přeměny lze analyzovat teprve dalšími fyzikálně-chemickými metodami. [88]

Diferenční snímací nebo skenovací termickou analýzu můžeme nazvat „obrácenou“ DTA. Při této metodě se vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu a rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu, se plynule měří. Uvnitř měrného pláště, který je normálně udržován na pokojové teplotě, jsou vmontovány dvě symetrické nádobky. Odporový teploměr a topný člen zabudovaný v nosiči vzorku slouží jako primární teplotní kontrola systému. Sekundární teplotní kontrolní systém měří teplotní diferenci mezi oběma nosiči a tento rozdíl upravuje kontrolou tepelného proudu, který je měřen. Jinými slovy řečeno, teplota vzorku je udržována izotermní se vzorkem srovnávacím (nebo blokem) dodáváním tepla do vzorku srovnávacího. Toto množství, potřebné k udržení izotermních podmínek, je zapisováno v závislosti na čase nebo teplotě. Neměří se tedy diferenční teplota jako u klasické DTA, nýbrž elektrický příkon potřebný k udržení izotermních podmínek. Použití malých vzorků (miligramová množství), umístěných na kovových foliích, snižuje tepelný spád na minimum. Malá tepelná kapacita celého systému dovoluje použít velké rychlosti ohřevu (desítky K/min) a zajišťuje velkou rozlišovací schopnost. Množství uvolněného (zabaveného) tepla je tedy úměrné množství elektrické energie spotřebovaného na zahřátí vzorku (standardu). Jde tedy o kalorimetrickou metodu. Nevýhodou této metody je, že musíme pro každé měření použít nový vzorek shodného analyzovaného materiálu. [88]

Simultánní metody (STA) nám umožňují zkoumat více fyzikálních vlastností najednou během jednoho měření. Výhodou této metody je, že nemusíme připravovat nové vzorky a máme tak dány stejné experimentální podmínky. Na druhou stranu ale tyto podmínky musí vyhovovat všem použitým metodám. Mezi nejvíce rozšířenou dvojici metod patří TG-DTA a TG-DSC. Tyto metody se totiž dobře doplňují. [88]



Obrázek 3-19: Vzorková komora pro stroj pro diferenční snímací nebo skenovací termickou analýzu [88]

3.5 Metoda distribuce velikosti částic

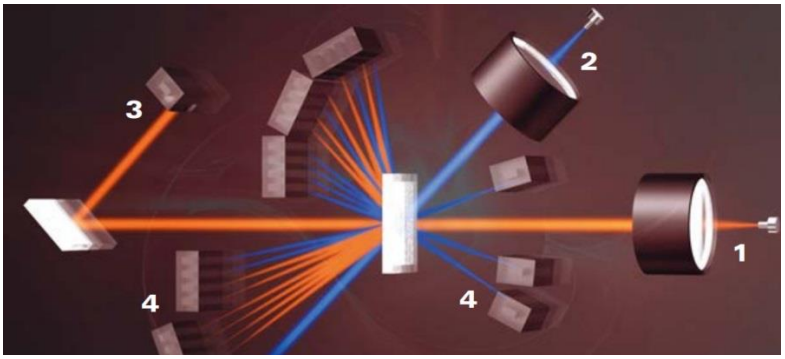
Velikost částic je jedním z nejdůležitějších fyzikálních parametrů sypkých vzorků. Nalezení práškového materiálu, u kterého by všechny částice měly stejnou velikost, je neobvyklé. Z tohoto důvodu je třeba zjistit distribuci velikostí částic ve vzorku. Distribuce velikosti částic má vliv na zpracovatelnost produktu (například mletí) a na výsledné vlastnosti produktu. Ovlivňuje vlastnosti materiálu, jako je tokové a dopravní chování (pro sypké materiály), reaktivita, abrazivita, rozpustnost, extrakční a reakční chování, stlačitelnost a mnoho dalších. Většina sypkých vzorků jsou tedy tzv. poly-disperzní systémy, což znamená, že částice nemají stejnou velikost, ale různé velikosti. Distribuce velikosti částic udává procento částic určité velikosti (nebo v určitém intervalu velikosti). Tyto intervaly se také nazývají velikostní třídy nebo zlomky. Při práci se sypkým materiálem je analýza distribuce částic jednou ze základních analýz vlastností materiálu a lze ji znázornit tabulkově nebo graficky. Distribuce velikostí částic může být reprezentována histogramem, kde je pomocí sloupce znázorněna frakce částic určité velikosti. Frakce může být hmotnostní nebo četnostní. Dalším znázorněním distribuce je kumulativní křivka, která vyjadřuje frakci částic majících průměr menší / větší než je odpovídající hodnota na ose x. V technologii měření částic je běžné generovat kumulativní rozdělení z hodnot závislých na třídě. Za tímto účelem se množství v každé třídě měření sečtou, počínaje nejmenším zlomkem. To vytváří křivku, která se plynule zvyšuje od 0% do 100%, „kumulativní křivka“. [81,82]

Dalším, neméně důležitým parametrem popisu částic je jejich tvar. Velikost a tvar jsou neoddělitelné parametry, které ovlivňují chování pevných látek a jejich zpracování. Pro správné stanovení obou parametrů je zapotřebí reprezentativní vzorek studovaného materiálu, který musí být připraven a analyzován s dostatečnou reprodukovatelností měření v závislosti na použité analytické metodě. Velikost a tvar částic ovlivňují nejen tokové vlastnosti prášku, ale také procesy mletí, homogenizace, granulace a tabletování. [81,82,91]

V závislosti na materiálu vzorku a rozsahu vyšetření se k analýze distribuce částic používají různé metody. Patří mezi ně laserová difrakce (LD), dynamický rozptyl světla (DLS), dynamická analýza obrazu (DIA) nebo sítová analýza. [81,82]

Laserová difrakce je jednou z metod používaných k analýze distribuce částic. Ústřední myšlenkou laserové difrakce je, že částice rozptyluje světlo při úhlu, který je určen velikostí částice. Větší částice budou rozptylovat pod malým úhlem a menší částice se rozptylují pod velkými úhly. Soubor částic vytvoří vzor rozptýleného světla definovaného intenzitou a úhlem, který lze převést na částice výsledek rozdělení velikosti částic. [81,82]

Sedimentační metody jsou časově náročné (každý vzorek sedimentuje cca 24 hodin) a pro jejich provedení je třeba poměrně velké množství vzorku (cca 4x více než pro laserovou difrakci). Ve srovnání s nimi metoda laserové difrakce umožňuje analyzovat i vzorky o malém množství za výrazně kratší dobu.



Obrázek 3-20: Zjednodušené uspořádání optické lavice LA-960V2: 1-laserová dioda s červenou vlnovou délkou pro částice >500nm, 2-modrá LED dioda pro částice <500nm, nízkoúhlové detektory pro velké částice, 4-boční a zadní úhel. [82]

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části této disertační práce budou dále analyzovány a hodnoceny dvě série vzorků odebraných v lokalitě Plaské přehrady. Cílem bylo potvrdit a přesně identifikovat přítomnost azbestových vláken a popsat postup, jakým bylo experimentálních výsledků dosaženo. Přesný postup práce, celistvé zaevidování jednotlivých kroků i důvody pro jejich zvolení mohou být podkladem pro vypracování normy či metodického pokynu týkající se identifikace těchto minerálů a jejich typů z půdních sedimentů. Experimentální metody zmíněné v teoretické části této práce se volily a kombinovaly na základě průběžných výsledků experimentu nejprve série první a posléze série druhé stejně jako na základě prostudované literatury. Proto bude na začátku kapitol obou sérií vždy tabulka se stručným postupem zvolených měření a analýz právě pro danou sérii.

Postup jednotlivých měření bude stejně jako stručné komentáře výsledků popsán v jednotlivých podkapitolách kapitoly 4 Experimentální část. Detailněji pak budou výsledky komentovány v následující 5 kapitole Diskuse výsledků.

4.1 1. série vzorků

Vzorky 1. série byly pro analýzy odebrány z okolí Plaské přehrady v Plzeňském kraji, jak znázorňuje *Obrázek 4-1*. S ohledem na zvýšený výskyt nádorových onemocnění v dané lokalitě byla žádána analýza půdních sedimentů za účelem prověření přítomnosti azbestu a v případě jeho potvrzení následně určení jeho přesných typů. Právě na základě naléhavosti problému v souvislosti s malou osvětou, chybějící řádnou legislativou a metodami hodnocení bylo zvoleno téma této disertační práce.

Vzorky byly odebrány jako:

vzorek č. 1 – sediment vyčnívajícího ostrůvku,

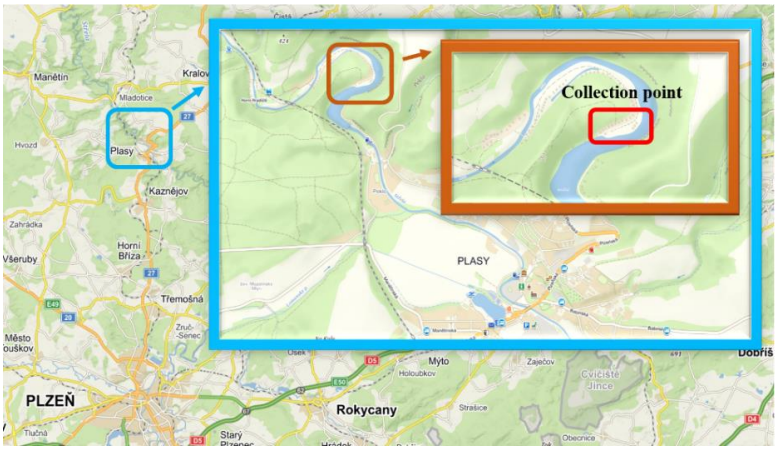
vzorek č. 2 – sediment na břehu přehrady,

vzorek č. 3 – sediment na cestě u přehrady,

vzorek č. 4 – sediment silně kontaminován biologickým materiálem (psí deka) u jedné z chat v těsné blízkosti přehrady.

Tabulka 4-1: Postup práce se vzorky 1. série

Postup práce se vzorky 1. série:
1. odběr a příprava vzorků (vysušení, drcení, sítování, LD)
2. analýzy před žíháním: SEM + EDS, NIS, RTG
3. žíhání, chladnutí
4. analýzy po žíhání: SEM + EDS, RTG
5. Termická SDT analýza (analýza na nežíhaných vzorcích)

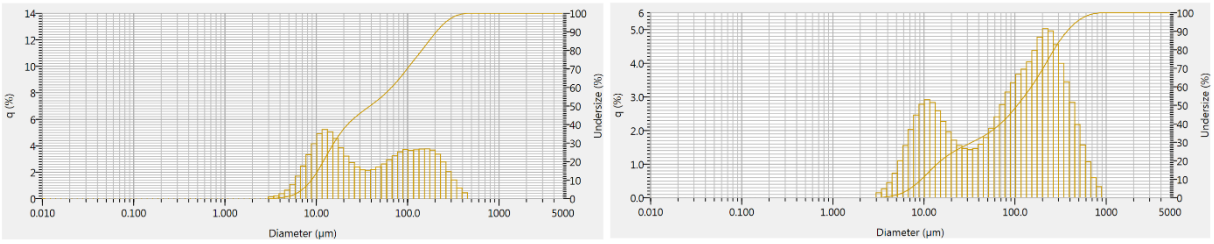


Obrázek 4-1: Mapa zobrazující místa odběru vzorků sedimentů půd, Plaská přehrada, Plzeňský kraj, Česká Republika

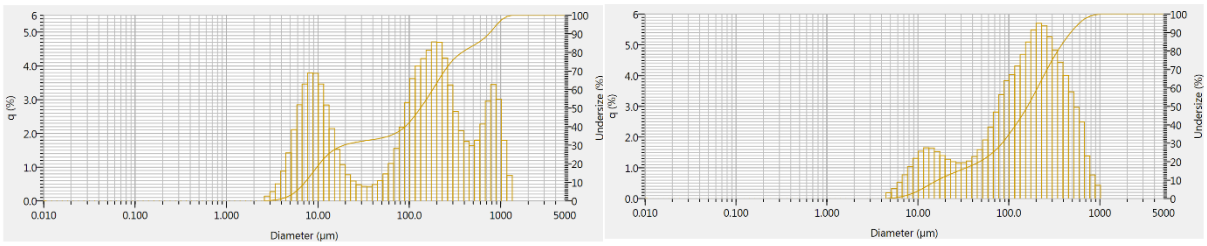
4.1.1 Odběr a příprava vzorků

K odběru byly použity běžně dostupné nástroje, jako jsou lopata, rýč a lopatka. Vzorky byly dále přirozeně vysušeny na vzduchu. Rozdružování vzorků (drcení, mletí) probíhalo nejprve krokem ručního drcení pomocí achátového hmoždíře. Velikost zrna vzorků se tak zmenšovala na velikost zrna okolo 1 mm. Následně byly vzorky sítovány za sucha. Pro zamezení kontaminace každého následujícího vzorku byl jak achátový hmoždíř, tlouk tak i síto hrubě mechanicky očištěn a následně vyčištěn jemně pomocí lihu a osušen pomocí bezprašných ubrousků. Celá příprava vzorků včetně samotného odběru probíhala za přísných bezpečnostních a hygienických opatření (použití uzavíratelných a neprodyšných sáčků na uskladnění odebraných vzorků, ochranné masky i oblečení, čištění nástrojů pro odběr po každém jednotlivém odběru, dýchací maska s požadovanou úrovní filtrů…apod.) a postup byl (včetně počtu vzorků na danou sérii) inspirován geologickými postupy odběru. [115]

Následně byla zjišťována velikost distribuce částic daného materiálu. Pro analýzu byl použit analyzátor distribuce velikosti částic s laserovým rozptylem LA-960V2, který slouží k měření mokrých a suchých vzorků o rozměrech od 10 nanometrů do 5 milimetrů. Výsledkem této analýzy (neboli „výsledkem tohoto dílčího kroku přípravy vzorků“) byl četnostní histogram (*Obrázek 4-2* a *4-3*) a z něj vycházející distribuční (kumulativní) křivka velikosti zrna částice (osa x) vs. četnost výskytu pod touto hodnotou v % (osa y).



Obrázek 4-2: Četnostní histogram s distribuční křivkou pro vzorek 1 a 2



Obrázek 4-3: Četnostní histogram s distribuční křivkou pro vzorek 3 a 4

Laserová difrakce byla provedena pro zjištění velikosti zrn jednotlivých vzorků po krocích přípravy, jako je drcení a sítování, a její výsledky jsou shrnuty v *Tabulce 4-2*. Tento krok práce se vzorky byl aplikován hlavně proto, aby byla známa základní informace o daném vzorku - znalost velikosti zrn - a mohl být zvolen správně další postup přípravy či práce se vzorky a aby byla zajištěna co nejjemnější velikost zrna, která byla třeba pro provedení rentgenové fázové analýzy.

Tabulka 4-2: Výsledky analýzy distribuce částic pomocí laserového analyzátoru Partica LA-960 pro všechny vzorky 1. série po drcení a sítování.

Vzorek	průměrná velikost [µm]	d10 [µm]	d90 [µm]
1	38,77	8,84	206,61
2	106,05	9,39	372,61
3	132,51	7,22	741,96
4	160,36	16,64	487,78

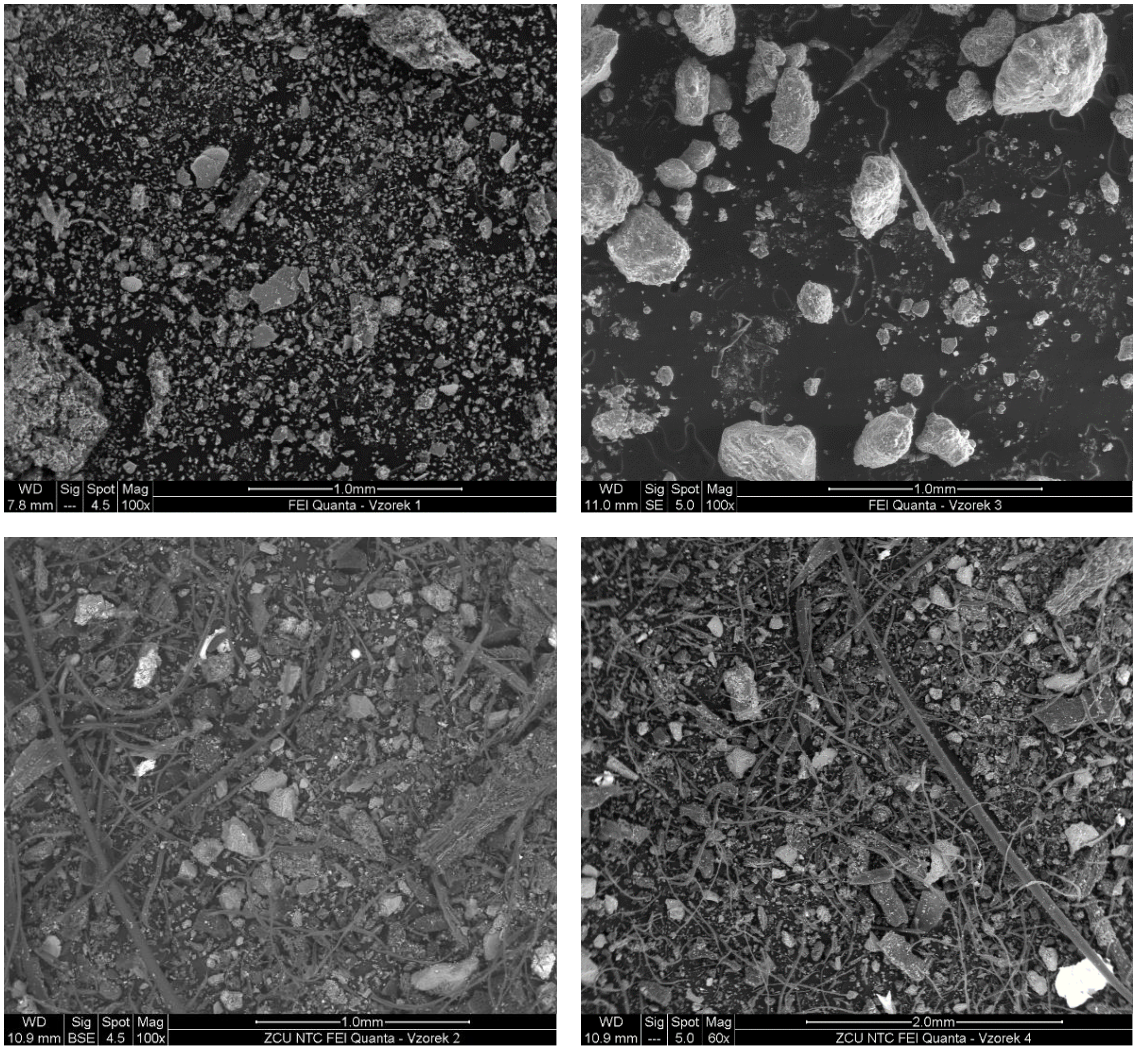
Azbest je prokázaný lidský karcinogen, a proto je třeba s ním zacházet velmi opatrně. Z tohoto důvodu je nutnost nalezení správného a jedinečného postupu přípravy vzorků půd a následných analýz o to důležitější, protože práce s takto nebezpečným materiálem způsobuje velmi vážná onemocnění, která budou v této práci ještě (ač stručně a okrajově) zmíněna.

4.1.2 Analýzy před žíháním

SEM + EDS analýza

Základní prvková analýza a studium morfologie vláken vzorků byla studována pomocí termoemisního skenovacího mikroskopu Quanta 200 s detektorem EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy - energiově disperzní rentgenová spektroskopie „EDS“) v režimu ESEM pro nevodivé vzorky bez nutnosti pokovení. SEM analýza byla v této fázi experimentu použita především pro základní představu struktury vzorků (*Obrázek 4-4*) a případné potvrzení přítomnosti vláken, která by z morfologického hlediska odpovídala vláknům azbestových minerálů. Jemnozrnná frakce vzorků půd v původním stavu bez vyžíhání byla pomocí uhlíkové pásky připevněna na držák vzorků do skenovacího elektronového mikroskopu.

Nalezená vlákna byla porovnávána se standardy azbestových typů a s dostupnou literaturou. Výše uvedené morfologické vyšetřování vzorků první série prokázalo přítomnost vláken, jejichž morfologie odpovídala azbestovým vláknům u všech čtyř vzorků ve stavu před žíháním. Byla nalezena vlákna vypadající jako jehly s velmi ostrým zakončením, která morfologicky odpovídala skupině amfibolů, a byla nalezena vlákna dlouhá, vlnitá a jevící se jako nanotrubice, která odpovídala skupině serpentinů.[100]



Obrázek 4-4: Snímky vzorků půd 1 - 4 pro 1. sérii

Dalším krokem zpracování a analyzování 1. série vzorků bylo měření lokálního prvkového složení. Pro tento účel byla použita metoda pro stanovení lokálního složení, a to energiově – disperzní analýza charakteristického rentgenového záření (zkratka EDS) přítomná v rastrovacích elektronových mikroskopech. Je to nedestruktivní technika, která poskytuje kvalitativní určení prvků obsažených ve vzorku i kvantitativní stanovení zastoupení prvků v řádu procent (přesnost závisí na mnoha faktorech).

Základní stavební jednotkou křemičitanové struktury azbestů je křemíko-kyslíkový tetraedr $[SiO_4]^{4-}$. Chryzotil, jako zástupce první skupiny azbestů - serpentinů, je hydratovaný křemičitan hořečnatý a jeho stechiometrické chemické složení lze uvést jako $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Geotermální procesy, při nichž vznikají útvary chryzotilových vláken, však obvykle zahrnují souběžné ukládání různých dalších minerálů. Je tedy pozorováno, že chemické složení vláknité fáze úzce souvisí se složením okolní horninové matrice a může tak být variabilní, jak je vidět na přehledu sumárních vzorců azbestových sloučenin v *Tabulka 4-3*. [8, 9, 10, 15, 11]

Chemické složení minerálů, které tvoří druhou skupinu azbestu - amfibolů, odráží složitost prostředí, v němž vznikaly, a může se značně lišit, pokud jde o hlavní a stopové prvky i další vlivy, které přispěly k jejich vzniku. Chemické složení amfibolových minerálů lze znázornit jako: $A_{0\text{-}1}$, $B_2C_5T_8O_{22}$ $(OH, O, F, Cl)_2$, kde A je (Na, K), B je (Na, Ca, Mg, Fe^{+2}, Mn, Li), C je (Al, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Ti, Mg, Mn, Cr) a T je (Si, Al), přičemž A, B, C představují kationtová místa v krystalové struktuře. Z tohoto obecného znázornění chemického složení amfibolů lze odvodit, že vlákna amfibolů lze považovat za řadu minerálů, v nichž je jeden kationt postupně nahrazován jiným. [8, 9, 10, 11, 15]

Tabulka 4-3: Sumární vzorce azbestových sloučenin značící silnou variabilitu chemického složení těchto minerálů.

Chrysotil	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Amosit	$(Fe_2, Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Crocidolit	$Na_2(Fe, Mg)_3Fe_2Si_8O_{22}(OH)_2$
Antophylit	$(Mg, Fe_2)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Tremolit	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Aktinolit	$Ca_2(Mg, Fe_2)_5Si_8O_{22}(OH)_2$

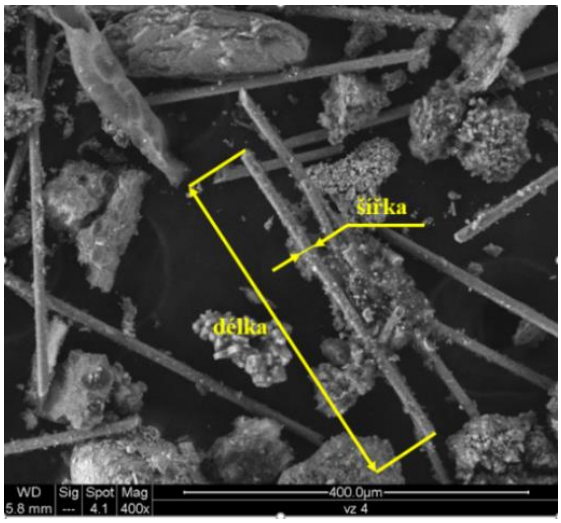
Prvkové složení bylo měřeno u všech vzorků opakovaně, ale stejně jako naměřené prvkové složení tak i chemické vzorce těchto minerálů jsou vzhledem k výše uvedeným informacím pouze orientační a idealizované, a proto by měly být výsledky EDS analýzy půdních sedimentů brány v úvahu pouze okrajově a spíše jako vstupní informace dalších analýz. Z tohoto důvodu byla i v našem experimentu analýza prvkového složení brána jako orientační a byla cenným vodítkem v hrubém rozdělení identifikovaných fází - serpentinů či amfibolů s ohledem na přítomnost některých prvků, které odlišují jednotlivé typy azbestu. Například tremolit a aktinolit lze považovat za "příbuzné", protože se ve složení liší pouze přítomností železa (hořčík v tremolitu je částečně nahrazen dvojmocným železem v poloze "C", čímž vzniká aktinolit), sodík ukazuje na možnou přítomnost krokydolitu a vápník na možnou přítomnost tremolitu. Identifikace azbestových vláken z přírodních zdrojů tedy není možná pouze na základě analýzy prvkového složení, protože jejich složení odráží přirozenou rozmanitost, variabilitu a neustálou metamorfózu minerálů. [11,15]

Naměřená spektra vzorků 1. série před žíháním v této práci uváděna nejsou pro svou obsáhlost i značnou podobnost a v kapitole *Analýzy po žíhání* budou následně uvedena

některá spektra vzorků po žíhání, která nám dodala vstupní informace o prvkovém složení vzorků po žíhání pro rentgenovou analýzu.

NIS analýza

Obrazová analýza snímků byla provedena v programu NIS Elements. NIS Elements je jeden z nejpoužívanějších softwarů, jedná se o ucelené řešení pro analýzu obrazu nejen pro laboratoře, ale i pro výzkumná pracoviště, univerzity a průmyslové provozy. Tento program byl použit pro analýzu snímků pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem. Měřila se velikost nalezených vláken – jejich přesná délka a šířka. Způsob měření rozměrů vlákna znázorňuje *Obrázek 4-5*. Veškerá azbestová vlákna jsou dle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (zkráceně IARC, součást WHO) bez výjimky hodnocena jako prokázané lidské karcinogeny a škodlivost expozice je oficiálně závislá na typu vlákna, jeho velikosti, způsobu zpracování nebo dávce, které je organismus vystaven. [15,77,79]



Obrázek 4-5: Způsob proměřování jednotlivých vláken v programu NIS Elements.

Rizikovost vláken spočívá v jejich trvanlivosti, tvaru a především lámavosti. Nejvážnější následky z hlediska poškození zdraví má vdechování tzv. respirabilních (tzn. vdechovatelných) vláken. Dle definice WHO se jedná o vlákna délky > 5 µm s průměrem < 3 µm, přičemž poměr délky k průměru musí být větší 3:1. Tato vlákna splňují definici WHO o délce a šířce vláken a jejich vzájemném poměru, který je vzhledem k rizikovosti vzniku nádorových onemocnění zásadní. Hledala se tudíž zprvu vlákna, která by splňovala požadavky WHO o velikosti „respirabilních“ vláken. Téměř všechna nalezená vlákna po proměření velikosti splňovala požadavky WHO (*Tabulka 4-4*), a proto byla označena za „respirabilní“ a tudíž vysoce nebezpečná pro lidský organismus. [15] Snímky vláken jsou uvedeny v kapitole SEM po žíhání, kde jsou také popsány a hodnoceny.

Tabulka 4-4: Naměřené velikosti některých vláken.

vzorek 1			vzorek 2			vzorek 3			vzorek 4		
délka [µm]	šířka [µm]	poměr L/D	délka [µm]	šířka [µm]	poměr L/D	délka [µm]	šířka [µm]	poměr L/D	délka [µm]	šířka [µm]	poměr L/D
16,93	0,88	19,33	8,53	0,78	11,00	7,81	0,85	9,19	31,33	2,80	5,40
22,67	2,33	9,75	9,07	1,05	8,67	11,11	1,16	9,58	12,81	2,13	6,01
16,86	1,74	9,67	18,60	1,04	13,33	11,60	1,50	7,73	9,05	1,26	7,18
10,22	0,88	11,67	24,42	1,74	14,00	14,24	2,73	5,22	10,12	0,76	13,32
15,91	2,34	6,81	23,26	2,33	10,00	25,63	3,44	7,45	7,95	0,93	8,55

Z hlediska mineralogie a studia azbestových materiálů je ale třeba zohlednit nekonečnou štěpitelnost těchto minerálů. Ta při sebemenší manipulaci s materiálem obsahujícím azbestová vlákna může způsobit vznik vláken o velikosti, která je schopna dostat se do lidského organismu a způsobit vážná onemocnění.[27,79,80] Proto pro následné zpracování další série vzorků tohoto experimentu byl vyloučen obsáhlý krok obrazové analýzy v programu NIS Elements. Samotné potvrzení přítomnosti těchto vláken (či i různě velkých segmentů zmíněných minerálů) ve vzorcích totiž postačuje k faktu, že při zásahu či manipulaci s přírodním nalezištěm (nebo nesprávným zacházením lidmi vytvořenými produkty obsahujícími azbest) těchto minerálů (NOA = naturally occuring asbestos = přirozeně se vyskytující azbest) vzniknou díky štěpitelnosti vlákna nebezpečná lidskému organismu.[99]

RTG analýza

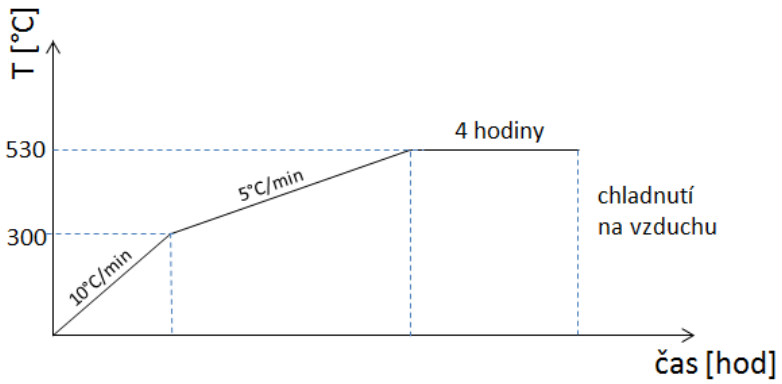
Pro potvrzení přítomnosti azbestových vláken ve vzorcích této série byla zvolena měření pomocí rentgenové difrakční analýzy. Měření bylo provedeno na práškovém difraktometru Panalytical X´Pert Pro (*Obrázek 4-6*) a jako zdroj rentgenového záření byla použita měděná rentgenová lampa s vlnovou délkou $K_{\alpha 1}$ = 0,154 nm. Pro sběr dat byl použit ultrarychlý polovodičový detektor Pixcel. Naměřená data byla vyhodnocena v programu High Score. Všechny vzorky byly měřeny při běžném atmosférickém tlaku a za pokojové teploty.

Difrakční záznamy jednotlivých vzorků před žíháním s vyznačením identifikovaných fází budou dále uvedeny a komentovány v podkapitole ***RTG analýzy po žíhání***. Vyžíháním vzorků dochází k odstranění organických částí studovaného materiálu, které svojí přítomností v původních vzorcích způsobovaly nepřehlednost naměřených dat, překryvy difrakčních linií a nadměrně zatěžovaly vyhodnocený stav možnou chybou v určení fází. Po vyžíhání již byl tento problém eliminován a bylo možné vyhodnotit vyžíhané vzorky s mnohem vyšší přesností a důrazem na předpokládané a sledované fáze.

Obrázek 4-6: Práškový difraktometr Panalytical X´Pert Pro pro analýzu rentgenové difrakce

4.1.3 Žíhání, chladnutí

Vzorky byly v této fázi experimentu žíhány při teplotě do 530 °C po dobu čtyř hodin. Vzorky sedimentů byly v lodičkách z žárové keramiky (*Obrázek 4-8)* vloženy do žíhací trubice horizontální vakuové trubkové pece Carbolite. Rychlost žíhání 10°C/min byla po dosažení 300 °C snížena na 5 °C/min. Po dosažení žíhací teploty 530 °C byla teplota stabilní po dobu 4 hodin. Vzorky chladly přirozeně působením vzduchu. Proces žíhání probíhal dle přiloženého diagramu (*Obrázek 4-7*). Žíhání bylo provedeno za účelem odstranění organických složek odebraného materiálu [59], což usnadnilo analýzu nejen skenovací elektronové mikroskopie a s tím související hledání azbestových vláken. Žíhací teplota nesměla překročit hranici 550 °C, protože při vyšší teplotě dochází k dehydroxylaci chryzotilového azbestu, čímž by hledaná fáze mohla být změněna či zničena. Proces žíhání zapříčinil značný úbytek vzorku č. 4, a proto nebylo následně možné na něm provést kompletní analýzu pomocí rentgenové difrakce.



Obrázek 4-7: Diagram žíhání v horizontální vakuové trubkové peci Carbolite.

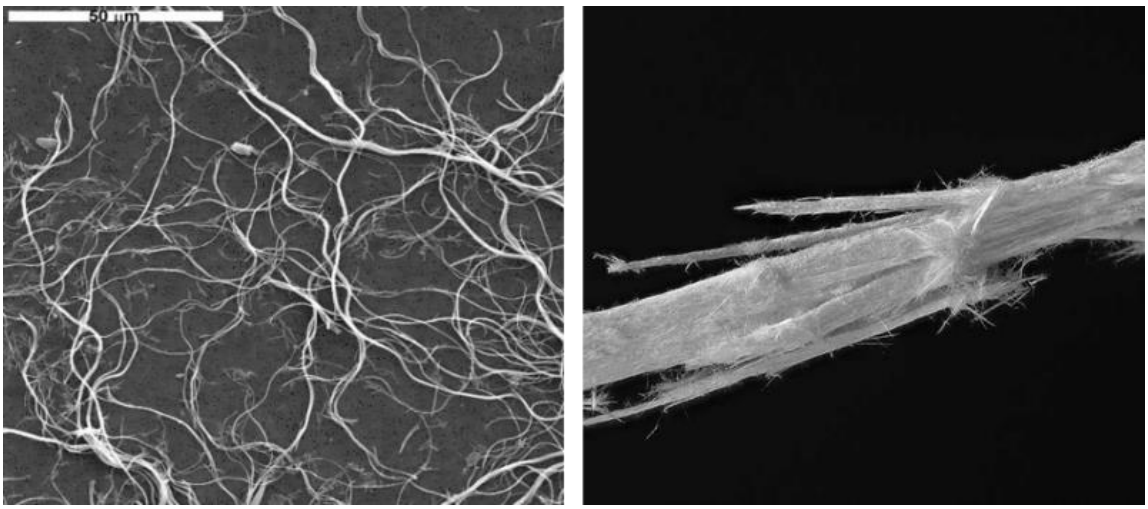
Obrázek 4-8: Vzorky 1. série před žíháním v horizontální vakuové trubkové peci.

Jak bylo zmíněno v úvodu, tato disertační práce se snaží nalézt vlastní cestu výzkumu a není to práce, která by vycházela z geologických norem, předpisů či zásad pro odběry vzorků a jejich následné zpracování. Nebyl proto volen postup standardizovaných separačních metod používaných pro půdy a sedimenty v geologii a geochemii, aby byla ze vzorků „odstraněna" jejich organická část. Byla volena metoda žíhání na určitou teplotu. Tato metoda sice může znehodnotit část vzorku zvolenou žíhací teplotou, ale ne tu část, na kterou byl kladen důraz a která byla fakticky analyzována. Část vzorků obsahujících azbestové minerály nebyla žíháním na zvolenou teplotu tedy nijak znehodnocena, a proto se tento krok jeví jako snadný a rychlý a cenově značně dostupný pro odstranění organické hmoty z odebraných materiálů. Volba metody pro odstranění organické části materiálu pochopitelně závisí i na vybavení laboratoře.

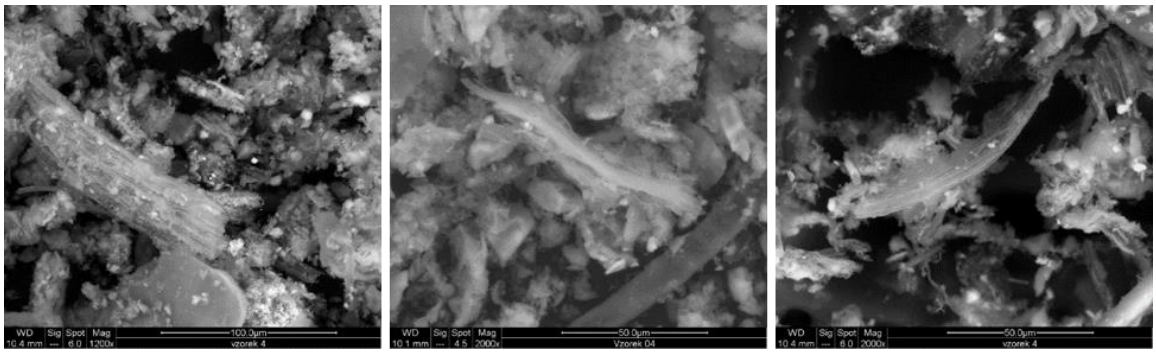
4.1.4 Analýzy po žíhání

SEM + EDS analýza

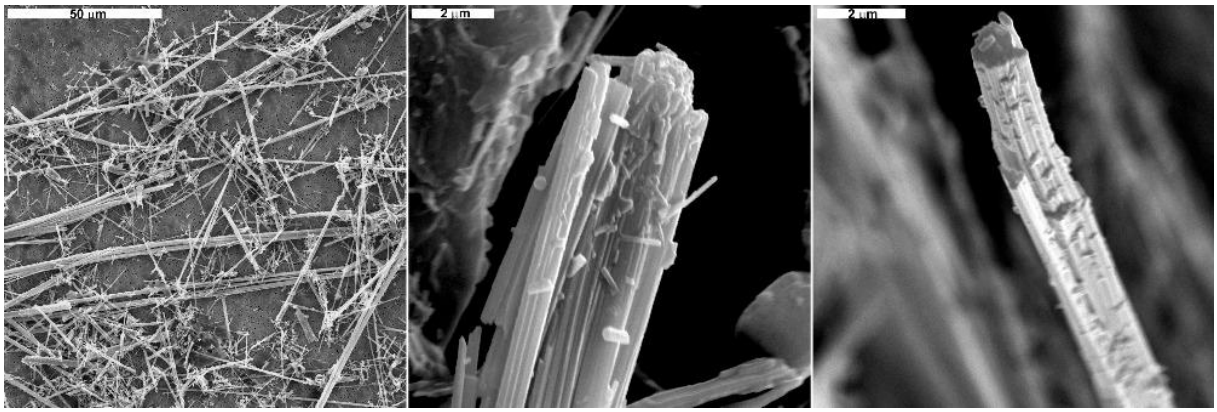
Základní prvková analýza a morfologie vláken vzorků byla studována pomocí termoemisního SEM Quanta 200 s detektorem EDS. Morfologické vyšetřování probíhalo na základě porovnávání námi nalezených vláken se standardy (*Obrázek 4-9 a 4-11*) a dostupnou literaturou. Ve vzorcích se hledala vlákna, která by z morfologického hlediska odpovídala vláknům podobajícím se vláknům azbestu, svazky těchto vláken či části minerálů, ze kterých se tato vlákna mohou oddělit. Jemnozrnná frakce vzorků půd po vyžíhání byla pomocí uhlíkové pásky připevněna na držák vzorků do skenovacího elektronového mikroskopu. Nalezená vlákna (*Obrázek 4-10, 4-12 až 4-15*) byla porovnávána se standardy azbestových typů. Výše zmíněné morfologické vyšetřování vzorků 1. série prokázalo přítomnost vláken, jejichž morfologie odpovídala azbestovým vláknům u všech čtyř vzorků ve stavu před žíháním i ve stavu po žíhání. Přírodní i syntetická vlákna chryzotilu vykazují širokou škálu tvarů: dutý válec, trubička v trubici, spirálovitá a kuželová vlákna. Mnoho z nich bylo v našich vzorcích zaznamenáno stejně jako nespočet dlouhých ostrých vláken s jehlovým zakončením patřícím morfologicky do skupiny amfibolů. [100]



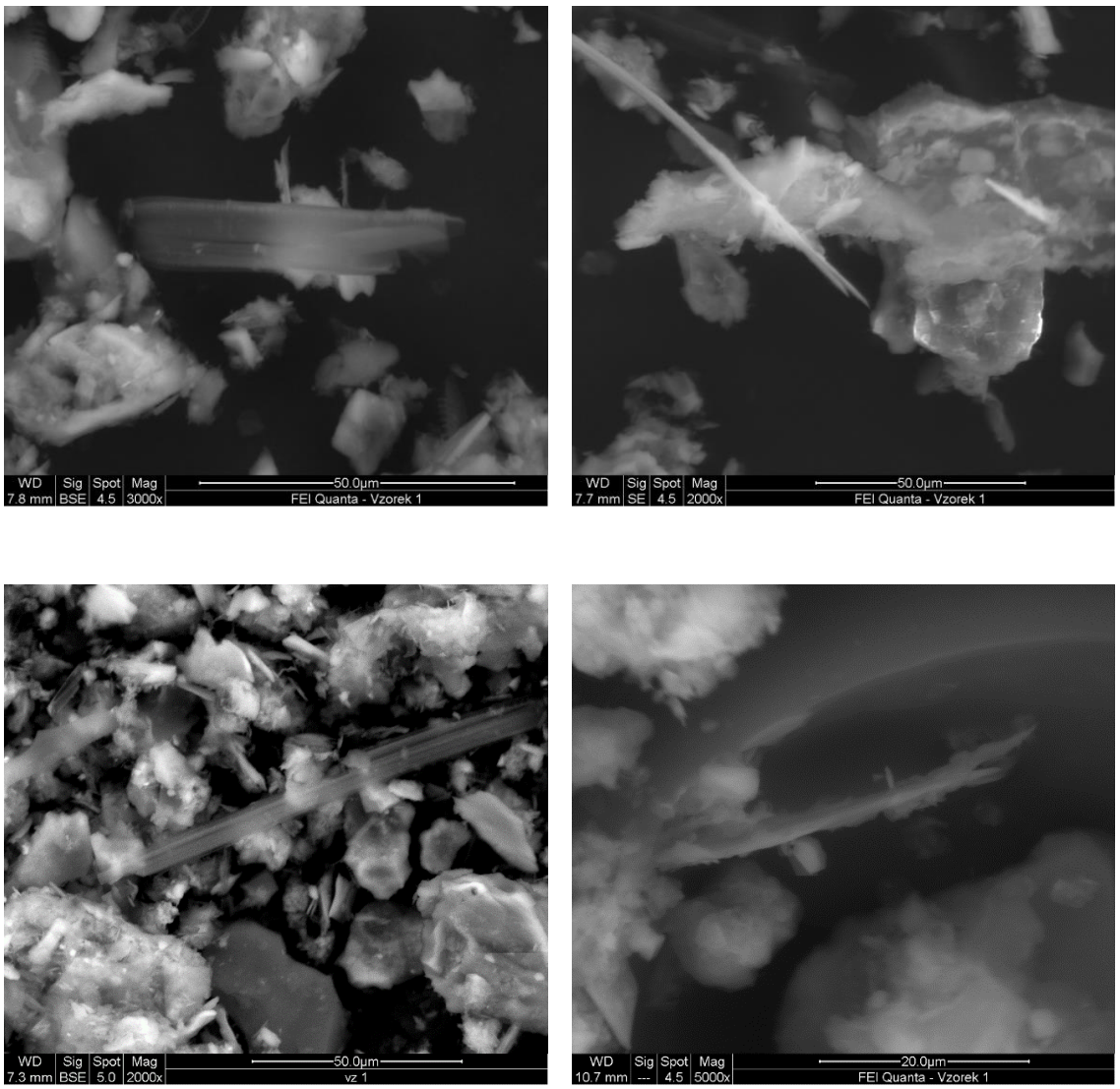
Obrázek 4-9: Standardy azbestových vláken – skupina serpentinů [62]



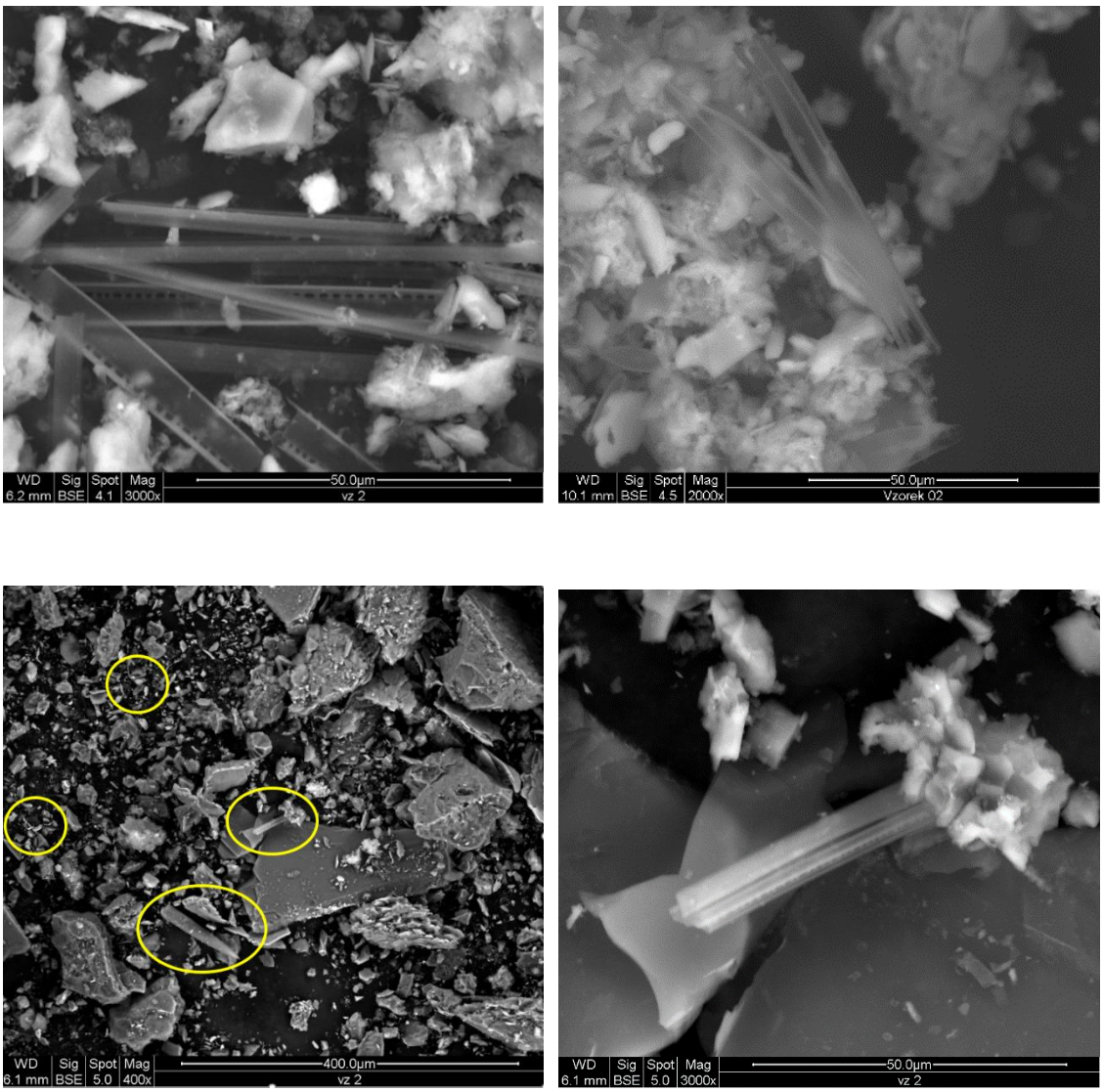
Obrázek 4-10: Nalezená vlákna 1.série, jejichž morfologie dle porovnávání odpovídala vláknům serpentinového typu



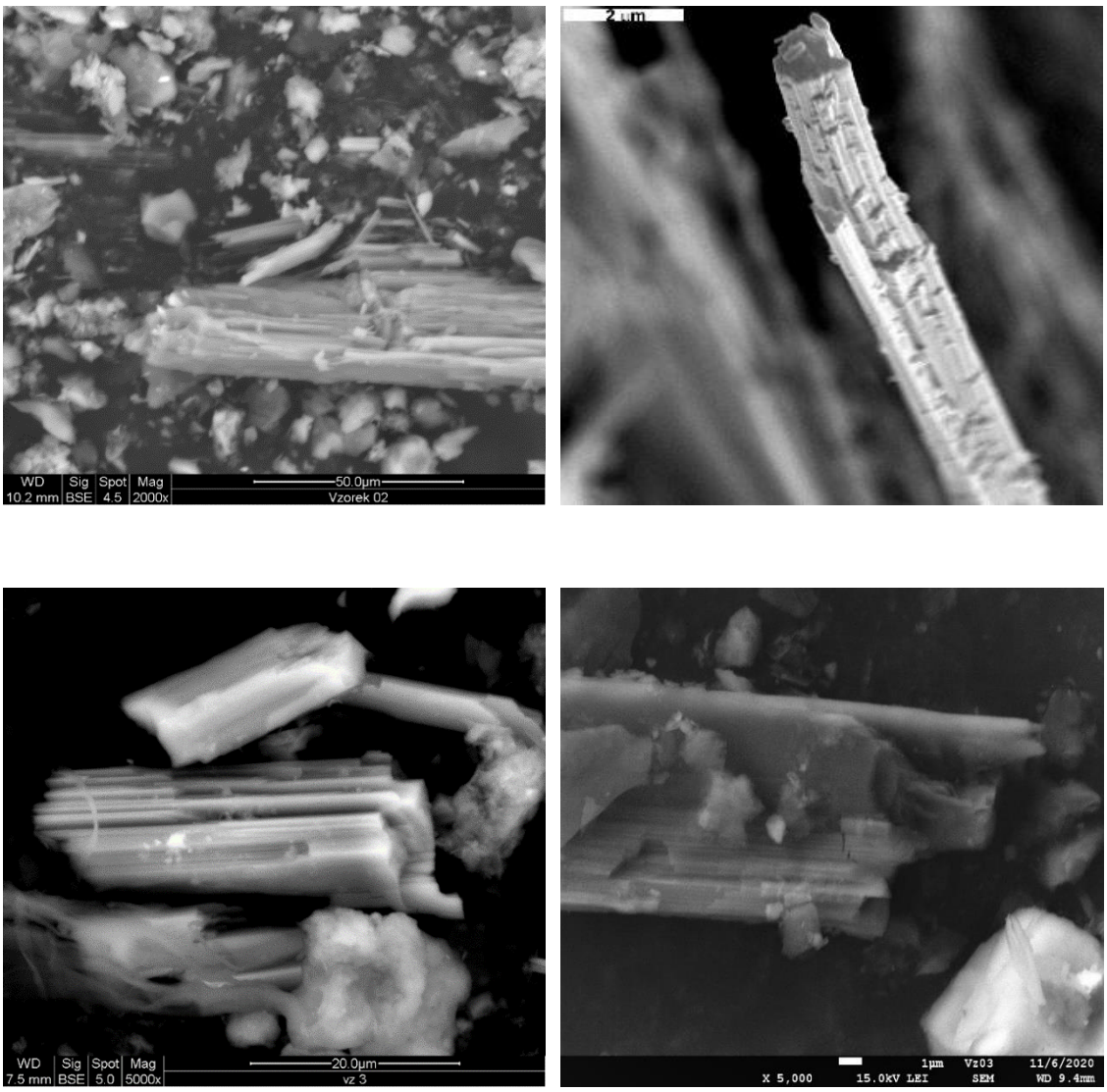
Obrázek 4-11: Standardy azbestových vláken – skupina amfibolů [63]



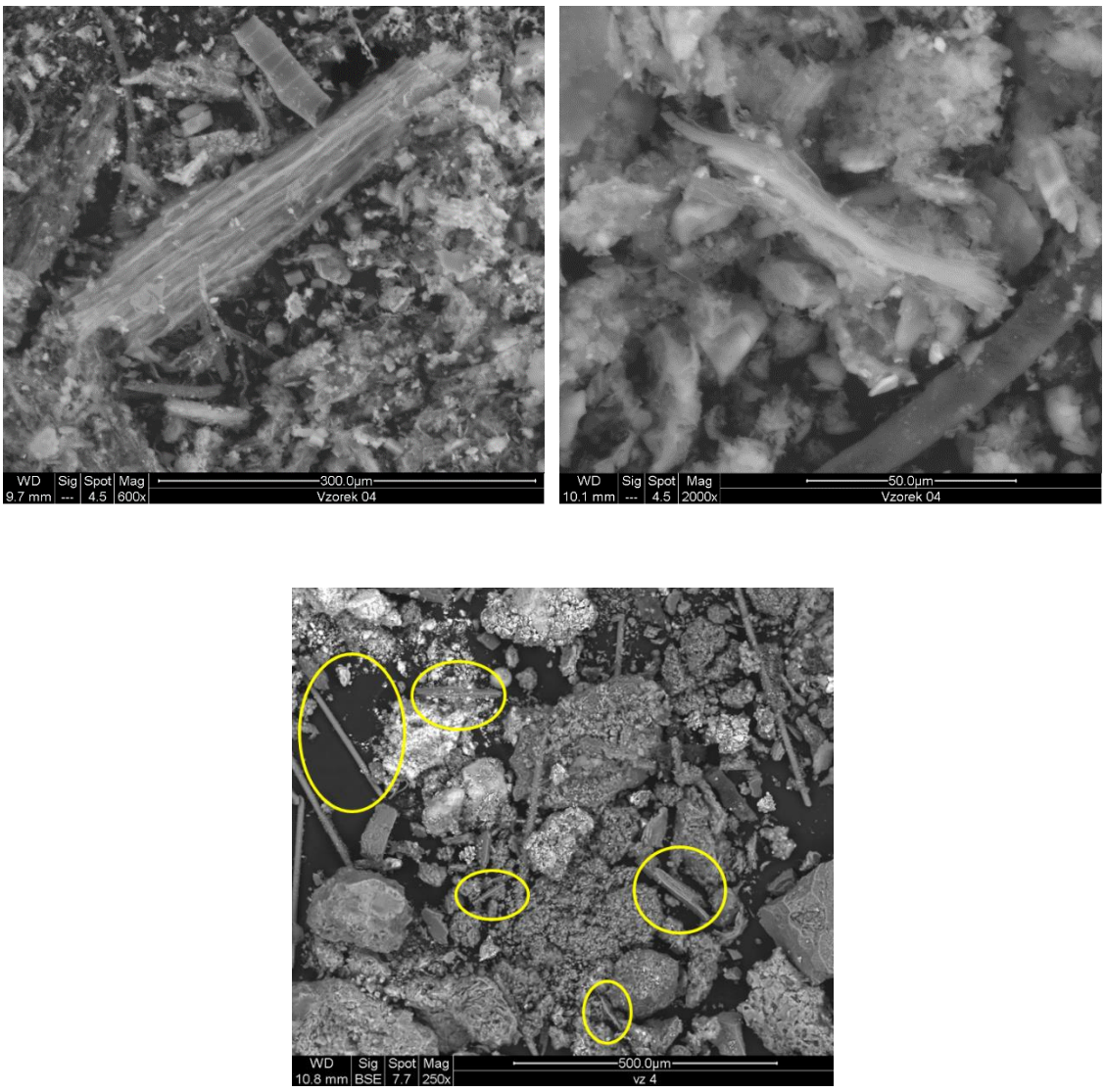
Obrázek 4 -12: Snímky vzorku č. 1 získané skenovacím elektronovým mikroskopem



Obrázek 4 -13: Snímky vzorku č. 2 získané skenovacím elektronovým mikroskopem



Obrázek 4 -14: Snímky vzorku 3 získané skenovacím elektronovým mikroskopem – podezření na krokydolit ze skupiny amfibolů (náš snímek x snímek standardu – vpravo nahoře).

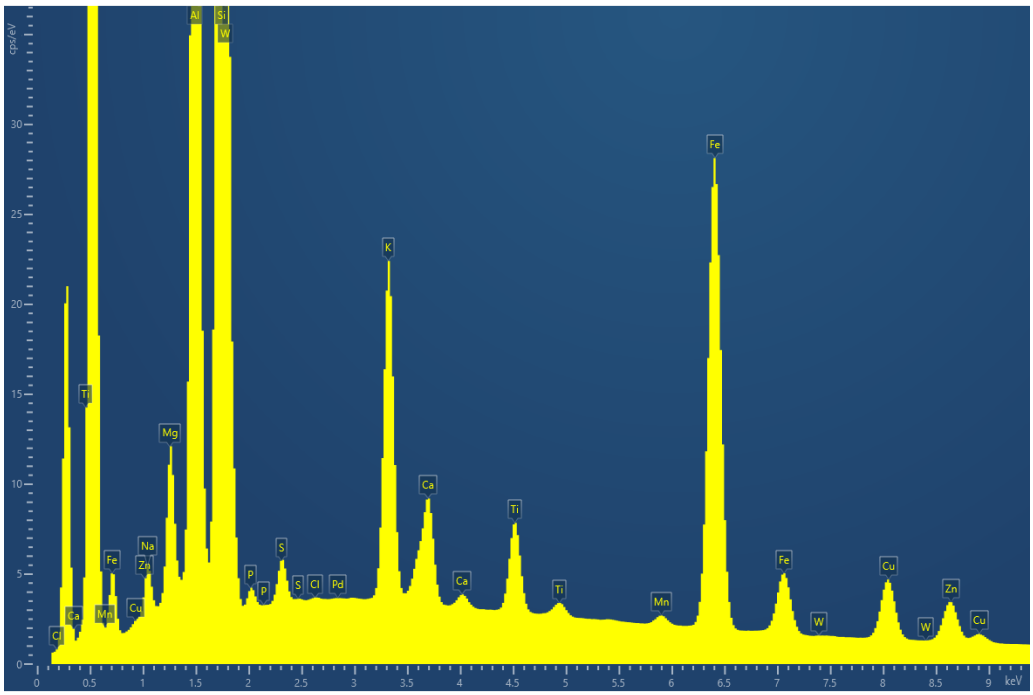


Obrázek 4 -15: Snímky vzorku 4 získané skenovacím elektronovým mikroskopem s vlákny azbestu ze skupiny amfibolů (vlevo nahoře), ze skupiny serpentinů (vpravo nahoře), příklady studovaných oblastí vzorku (dole).

Dále bylo měřeno lokální prvkové složení těchto vzorků i jednotlivých vláken a jejich okolí pomocí detektoru EDS, jak znázorňuje *Tabulka 4-5* a *Obrázek 4-16*. Prvkové složení bylo měřeno u všech vzorků opakovaně a panovala snaha zaměřit se na oblasti s viditelným výskytem vláknitých segmentů případně, bylo-li to možné, na jednotlivá vlákna. Jednalo se tedy o plošný i bodový sběr. S ohledem na množství naměřených spekter se značnou podobností je uveden jen příklad jednoho ze spekter. U všech vyhodnocených vzorků nebylo při EDS zkoumání stanoveno množství C a O, protože u těchto elementů je vyhodnocování množství značně náročné, dochází ke kontaminaci vzorku z prostředí a použitých prostředků pro uchycování a tím by došlo ke zkreslení naměřených dat.

Tabulka 4-5: Ukázky naměřených hodnot lokálního prvkového složení vzorků 1- 4 1.série, hodnoty pod 1% hmot. mají pouze informativní charakter a nejsou v tabulce zaznamenány.

vzorek 1				vzorek 2				vzorek 3						vzorek 4							
	hm.%		hm.%		hm.%		hm.%		hm.%		hm.%		hm.%		hm.%		hm.%		hm.%		hm.%
Si	50,5	Mg	2,26	Sl	58,3	Na	2,1	Si	37,4	Cu	3,19	Ti	1,04	Ca	29,6	Cl	6,33	Mg	2,25	Ti	1,02
Al	17,9	Zn	2,07	Al	14,5	Sl	1,29	Ca	18,5	Zn	2,43			Si	19,5	Fe	3,98	P	2,07		
Fe	13	Ti	1,73	Fe	11,1	In	1,28	Al	12,4	Na	2,12			Na	7,89	Ba	3,4	Zn	1,48		
K	5,31	Ca	1,68	K	3,84	Mg	1,23	Fe	11,1	Si	2,09			Al	7,34	Si	3,09	Cu	1,38		
Cu	2,65	Na	1,12	Ca	2,89			Mg	6,76	K	2			Zr	6,66	K	2,7	Yb	1,09		



Obrázek 4-16: Ukázka spektra prvkového složení vzorku č. 1

Každá půda obsahuje podíl regolitu (označení vrstvy různorodého nezpevněného horninového materiálu, který pokrývá celistvé podloží), vody, vzduchu a organické hmoty. Jednotlivé půdní složky jsou vzájemně promíšeny a vytvářejí heterogenní polydisperzní systém. Právě s ohledem na to, jak složitý tento heterogenní systém je, nelze brát EDS analýzu jako hlavní a je třeba ji považovat sice za velmi cennou a důležitou (v podstatě nepostradatelnou), ale doplňkovou analýzu. S ohledem na vzhled jednotlivých spekter lze říci, že zastoupení prvků je velmi obdobné pro celou tuto sérii a je v nich dokumentován důraz na procentuální obsah především křemíku a několika dalších prvků, vyskytujících se v azbestových minerálech (viz. *Tabulka 4-3* složení azbestových minerálů na straně 55).

Naměřená spektra vzorků 1. série po žíhání nám dodala vstupní informace o prvkovém složení vzorků pro následnou rentgenovou analýzu. S ohledem na hlavní stanovený cíl této disertační práce – identifikace azbestových vláken z půdních sedimentů – lze říci, že žíhání provedené za účelem odstranění organických složek odebraného materiálu usnadnilo analýzu pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a s tím související hledání azbestových vláken.

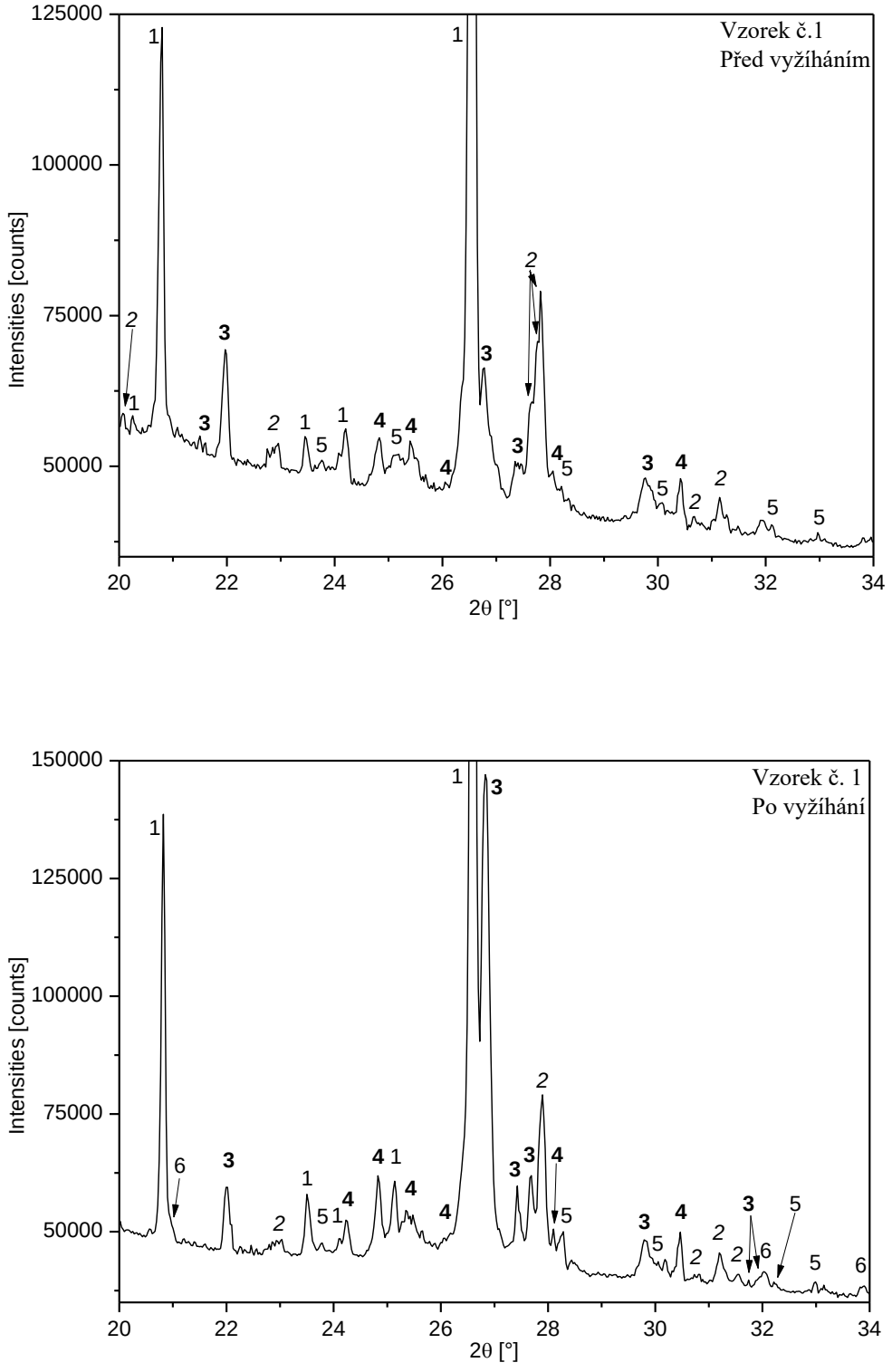
RTG analýza

Jak bylo zmíněno, pro potvrzení původních hypotéz ze SEM o přítomnosti azbestových vláken ve vzorcích této série byla zvolena měření pomocí rentgenové difrakční analýzy. U všech vzorků bylo použito shodného nastavení difraktometru, aby byla zajištěna objektivita měření a dále vzájemná porovnatelnost dosažených výsledků. Měření bylo provedeno na práškovém difraktometru Panalytical X´Pert Pro a jako zdroj rentgenového záření byla použita měděná rentgenová lampa s vlnovou délkou $K_{\alpha 1}$ = 0,154 nm. Pro sběr dat byl použit ultrarychlý polovodičový detektor Pixcel. Naměřená data byla vyhodnocena v programu High Score. Všechny vzorky byly měřeny při běžném atmosférickém tlaku a za pokojové teploty. Vzhledem k tomu, že se ve všech případech jednalo o sypký vzorek, bylo k měření použito standartní symetrické geometrie s uspořádáním Bragg-Brentano. Vzhledem k nebezpečnosti vzorků (možný vznos azbestových vláken do prostoru difraktometru, případně laboratoře), musela být dodržena všechna bezpečnostní opatření k zamezení vznosu (bezpečná manipulace s držákem vzorku, překrytí sypkého vzorku do chvíle uzavření dveří difraktometru, použití ochranného jednorázového obleku, gumových rukavic a respirátoru). Výhodou použití metody rentgenové difrakce je, že vzorek není žádným mechanickým způsobem namáhán ze strany samotného stroje, není s ním nijak manipulováno při procesu měření a proces rozprášení vzorku do ovzduší je tak minimalizován. Je ale třeba dbát na bezpečnostní opatření s tím související.

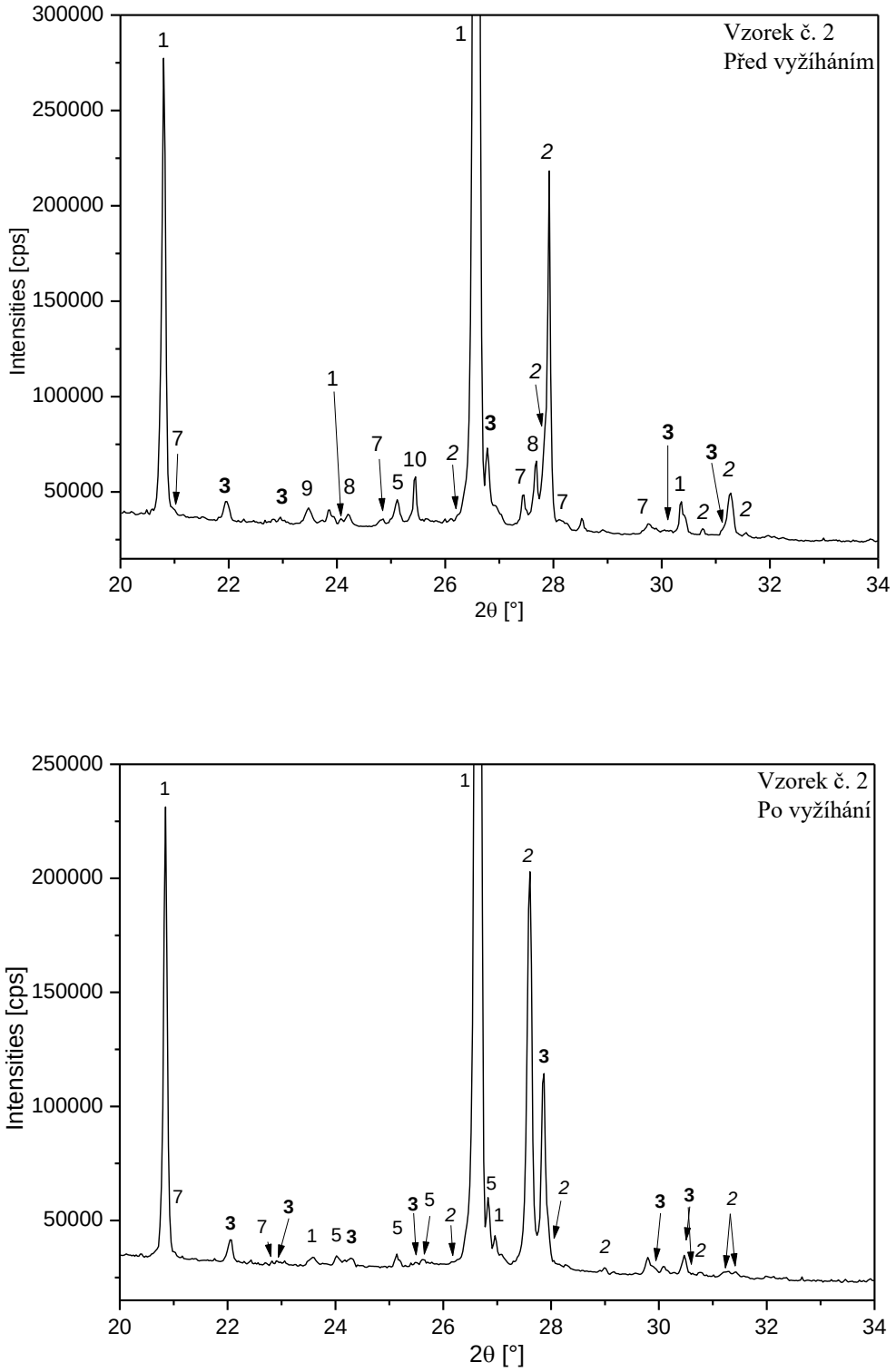
Rozsah měření všech vzorků byl shodně zvolen v rozmezí 20 – 85° [2θ]. V tomto rozsahu se vyskytují všechny nejsilnější difrakční linie očekávaných fází, a to jak možných azbestů, tak také doprovodných fází, jako je např. SiO_2. U všech vzorků je patrné zvýšené pozadí, zejména v přední části difrakčního záznamu. Jedná se o zvýšení vlivem přítomných pórů a dutin v práškových vzorcích, kdy na těchto pórech a dutinách dochází k difrakci na molekulách vzduchu. Tento efekt se s přibývajícím úhlem 2θ snižuje a mizí. Nejmarkantněji je tento efekt patrný u vzorku č. 4 (psí deka). Tento vzorek obsahoval největší podíl organické hmoty (ve stavu před žíháním), a proto nešel tento vzorek řádně zhutnit a obsah vzduchu ve vzorku byl zde nejvyšší. Při vyhodnocování vzorků bylo zjištěno, že hlavní difrakční linie, které ukazují na přítomnost hledaných azbestových fází, se nacházejí do úhlu 40° [2θ], následné difrakční linie po tomto úhlu již náležejí fázi SiO_2. Proto je na všech difraktogramech zvolen výřez v rozsahu od 20 do maximálně 40° [2θ].

Na *Obrázku 4-17* až *4-20* jsou postupně ukázány difrakční záznamy jednotlivých vzorků vždy před a po žíhání s vyznačením identifikovaných fází v rozsahu od 20 do maximálně 40°[2θ]. Číselné označení těchto fází odpovídá číselnému značení identifikovaných fází v *Tabulce 4-6 a)* na straně 71, která je dále rozvinuta v *Tabulce 4-6 b)* na straně 73. Všechny vzorky byly po prvotním měření v původním stavu (pouze vysušené na vzduchu) následně podrobeny žíhání v peci. Tento postup byl zvolen proto, aby došlo k redukci organických částí přítomných ve vzorcích. Tyto organické fáze mohou způsobovat zvyšování pozadí při měření a jejich přítomností může docházet k překryvu některých slabších difrakcí sledovaných fází. Porovnání difrakčních záznamů jednotlivých vzorků vždy před a po výpalu s vyznačením identifikovaných fází je znázorněno na *Obrázku 4-21*. U všech vzorků je patrný vliv žíhání (kromě vzorku č. 4 – „psí deka“, kde došlo k takové redukci organické části, že nebylo možné analýzu po vyžíhání provést). U všech vzorků došlo

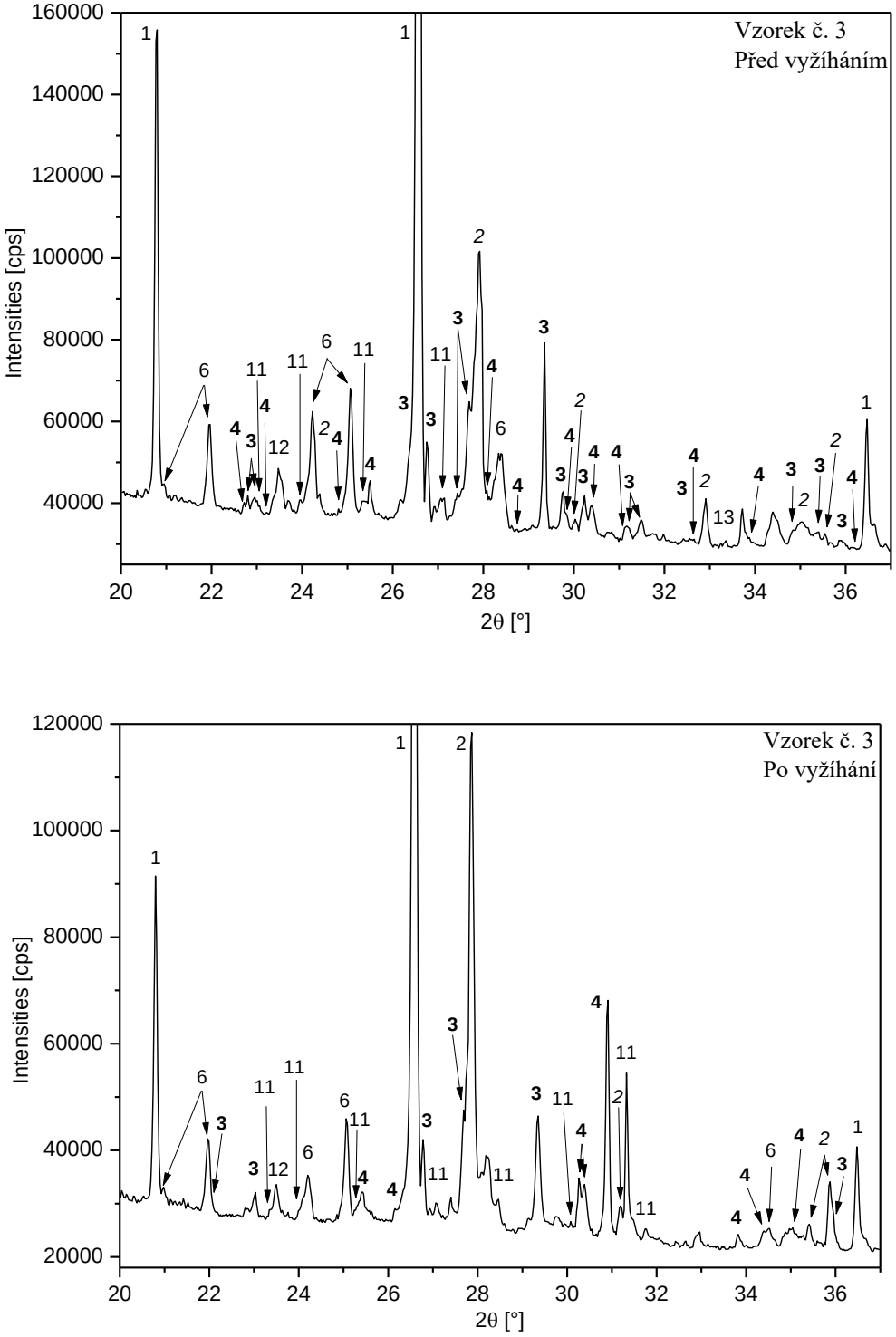
k částečnému snížení přítomného pozadí a zároveň k redukci některých fází, které jsou citlivé na vyšší teploty. Azbestových fází se tento efekt netýká, vzhledem k jejich rezistenci na použitou maximální hodnotu teploty žíhání. [102,103]



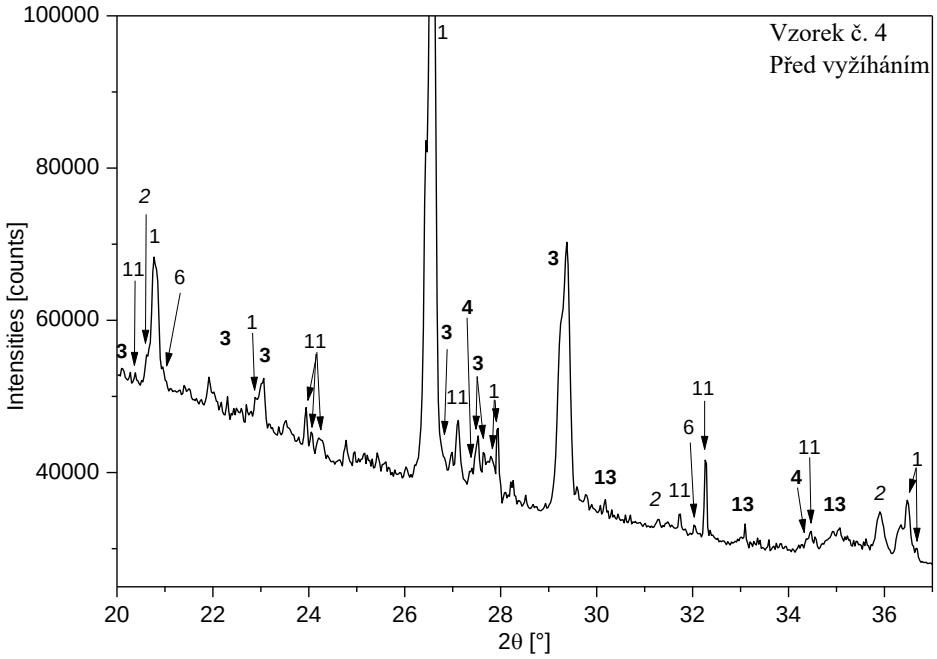
Obrázek 4-17: Difrakční záznam vzorku č. 1 vždy před a po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.



Obrázek 4-18: Difrakční záznam vzorku č. 2 vždy před a po žíhání s vyznačením identifikovaných fází



Obrázek 4-19: Difrakční záznam vzorku č. 3 vždy před a po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.



Obrázek 4-20: Difrakční záznam vzorku č. 4 vždy před a po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Ze záznamu difrakčních čar je patrný výskyt jednotlivých fází ve vzorcích a je zřejmé, že přítomnost azbestových vláken byla pomocí difrakční analýzy potvrzena u všech vzorků této série, jak ukazuje *Tabulka 4-6 a).*

Prášková rentgenová difrakce se jeví jako vhodná metoda pro stanovení fázového složení vzorků sedimentů půd spolu s možností určení přesného typu azbestového minerálu. Stanovení fázového složení azbestových minerálů v sobě ale zahrnuje i řadu problémů. V sedimentech půd obsahujících azbest jsou přítomny další fáze, jejichž difrakcí může docházet k mnoha překryvům difrakčních maxim sledovaných azbestových fází. Toto způsobuje velmi podobné prvkové složení jednotlivých fází. Problém je ale řešen postupným zpřesňováním naměřeného difrakčního záznamu vyšetřovaného vzorku. Využitím databází standardů [59, 61] a ve spolupráci s přesným určením prvkového složení ze SEM s EDS, lze i přes složitost procesu přesně určit přítomné jednotlivé fáze (*Tabulka 4-6 a)*) – a tím i stanovit druh azbestových minerálů ve vzorcích půdních sedimentů. [64]

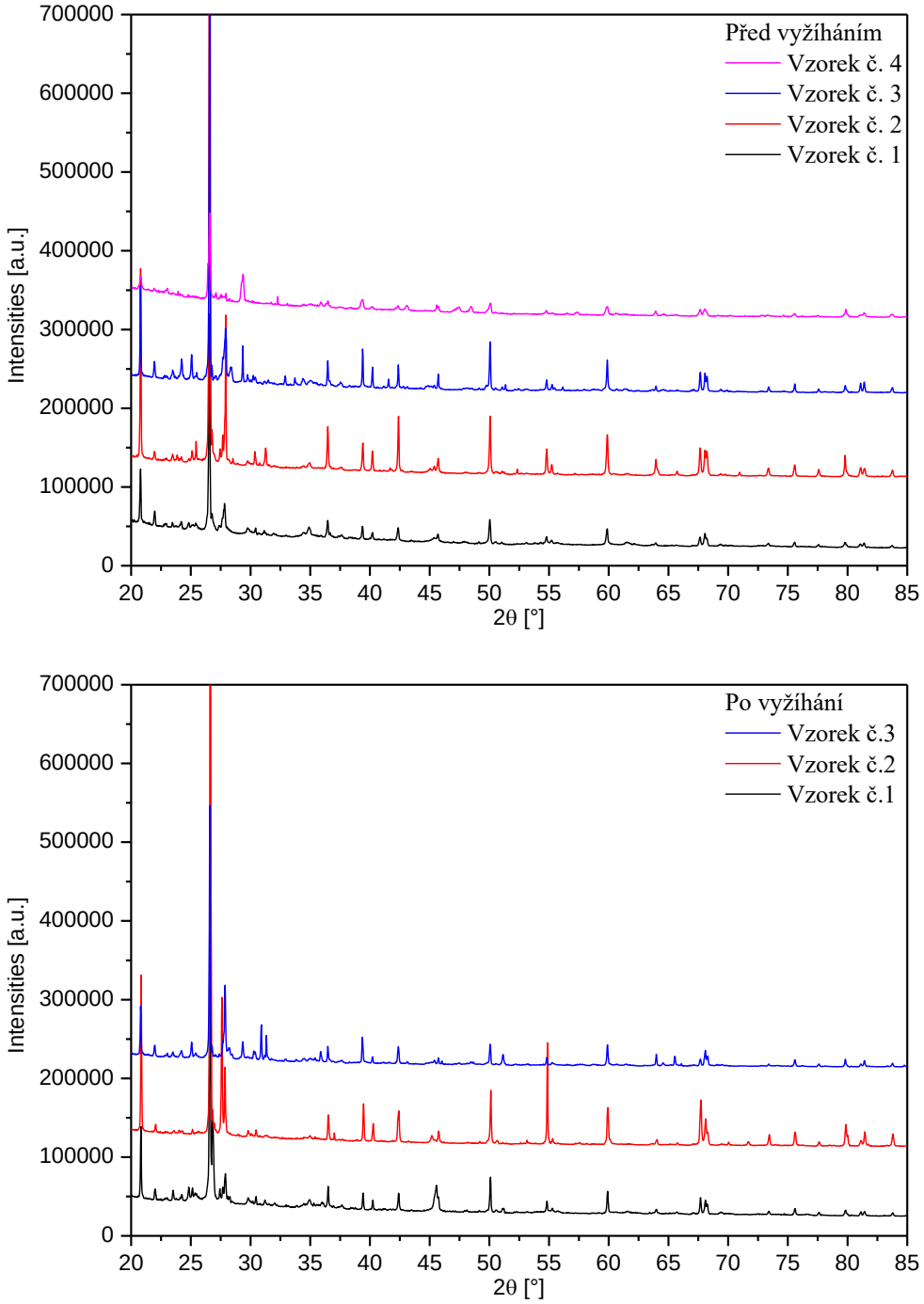
Tabulka 4-6 a): Fáze ve vzorcích půdních sedimentů identifikované v 1. sérii práškovým difraktometrem Panalytical X´Pert Pro [59, 61,65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74]

Číslo	Minerál	Název sloučeniny	Referenční kód	Chemický vzorec
1	křemen	silicon oxid	01-089-8935	SiO_2
2	---	magnesium silikát	01-086-0433	$Mg_2(Si_2O_6)$
3	**antofylit**	**antofylit**	**96-901-6382**	**$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$**
4	**chryzotil**	**chryzotil**	**96-101-0961**	**$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$**
5	wollastonit	calcium silicat	01-072-2297	$CaSiO_3$
6	---	hydrogen silicat	00-031-0581	$H_2Si_2O_5$
7	melanoflogit	melanophlogite	96-901-0372	$Si_{46}O_{92}C_{6,88}$
8	---	sodium carbonate	01-086-0300	$Na_2(CO_3)$
9	---	aluminium silicate	00-029-0084	$AlSi_{0,5}O_{2,5}$
10	---	calcium aluminium oxide	00-023-1037	$CaAl_4O_7$
11	hatrurit	calcium silicate oxide	01-085-1378	$Ca_3(SiO_4)O$
12	bernalit	iron hydroxide	00-046-1436	$Fe_{+3}(OH)_3$
13	**aktinolit**	**calcium magnesium iron silicate hydroxide**	**00-041-1366**	**$Ca_2(Mg, Fe_{+2})_5Si_8O_{22}(OH)_2$**

Ve vzorcích byla jako majoritní fáze identifikována fáze SiO_2 – křemen s označením standartu 01-089-8935. Tato fáze byla identifikována jednoznačně, pozice difrakčních maxim jsou v jasné shodě s použitým standardem z databáze ICDD.

Další z identifikovaných fází je fáze magnesium silikátu $Mg_2(Si_2O_6)$. Tato fáze, jako všechny další oxidické a silikátové fáze má velké množství difrakčních maxim, jejichž častý překryv ztěžuje jednoznačné určení identifikované fáze. V těchto případech byla posuzována každá difrakční čára zvlášť a byly hodnoceny jejich parametry. Tímto bylo jednoznačně určeno, které z jednotlivých difrakčních maxim náležejí identifikované fázi. Stejným způsobem byly identifikovány také ostatní fáze uvedené v *Tabulce č. 4-6 a).* Za zmínku stojí fáze pojmenovaná melanoflogit (s označením standardu 96-901-0372). Minerál melanoflogit je ve své podstatě velmi vzácný nerost, jehož výskyt byl potvrzen do současné doby pouze na 34 lokalitách v pěti zemích světa. Shodou okolností jednou z těchto lokalit je právě ČR. Může se zároveň jednat o pseudomorfózu tohoto minerálu po jiných minerálech.[100] Zmiňovaný minerál byl identifikován databází ICDD a COD ve velmi dobré nebo výborné kvalitě a shoda s difrakčními maximy je jednoznačná.

Na difraktogramech vzorků po žíhání je patrný pokles a zrovnoměrnění brzdného záření, tedy pozadí. Tento efekt nastal vyžíháním spalitelných částí, které se ve vzorku přirozeně vyskytují. To je také důvod, proč se na difrakčních záznamech vzorků po žíhání (např. vzorek č. 1 před a po žíhání) objevují další difrakční maxima krystalografických rovin fází, která nejsou na záznamu před výpalem identifikována. Jinými slovy, na záznamech vzorku před žíháním je velikost brzdného záření natolik vysoká a zároveň nerovnoměrná, že slabá difrakční maxima některých krystalografických rovin (např. roviny (450) a (630) u fáze azbestu antofylitu) v tomto pozadí zanikají a nejsou čitelná. Po odstranění spalitelné části vzorku z „upraveného pozadí“ vystoupí, i když i tak je jejich určení těsně nad hranicí rozlišení použité metody. Přiřazení těchto difrakčních maxim příslušné fázi je provedeno na základě shody parametrů daných difrakčních linií získaných jejich dekonvolucí a následně porovnáním s již identifikovanou fází a jejím standardem.



Obrázek 4-21: Porovnání difrakčních záznamů vzorků č. 1-4 vždy před a po žíhání.

Neurčená difrakční maxima na jednotlivých difrakčních záznamech náležejí fázi SiO_2. Jedná se o fáze, které mají rozdílnou krystalografickou mřížku (např. hexagonální - křemen, tetragonální - stishovite), nebo mají v rámci shodné krystalografické mřížky rozdílné parametry této mřížky. Stále se však jedná o minerály stejného chemického složení, tedy SiO_2, nicméně pro přehlednost vyhodnoceného záznamu byla číselně určena pouze majoritní fáze.

Tabulka 4-6 b): Fáze ve vzorcích půdních sedimentů identifikované práškovým difraktometrem Panalytical X´Pert Pro a jejich podrobnější popis

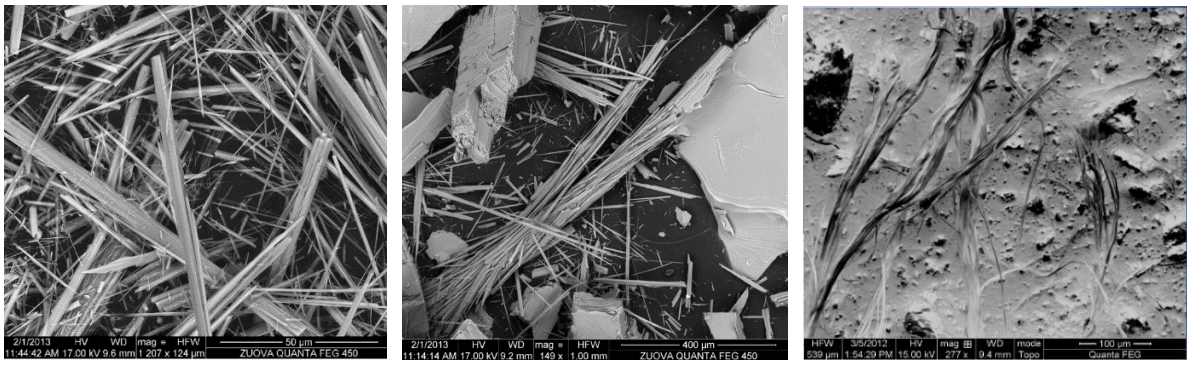
Číslo	Minerál	Název sloučeniny	Popis [86,87,103]
1	křemen	silicon oxid	Oxid křemičitý - pevná, obtížně tavitelná látka s prostorovou strukturou. Jednotlivé polymorfní modifikace se liší způsobem spojení tetraedrů SiO_4. V přírodě se oxid křemičitý nachází nejčastěji jako drobně krystalický znečištěný křemen (písek) a je součásti některých hornin (*pískovec, granit*).
2	---	magnesium silikát	Enstatit – minerál ze skupiny pyroxenů. Je hlavním horninotvorným minerálem některých bazických a ultrabazických magmatických hornin nebo jejich serpentinizovaných ekvivalentů.
3	**antofylit**	**antofylit**	Horninotvorný minerál některých metamorfitů (amfiboly, ruly, skvarny), vzniká druhotně přeměnou ultrabazických hornin. Azbestový typ minerálu amfibolové skupiny.
4	**chryzotil**	**chryzotil**	Minerál vznikající přeměnou olivínů a pyroxenů při přeměně ultrabazických hornin. Azbestový typ minerálu serpentinové skupiny.
5	wollastonit	calcium silikát	Křemičitan vápenatý – minerál, který může obsahovat malá množství Fe, Mg, Mn, nahrazující Ca. Obvykle se vyskytuje jako běžná složka tepelně metamorfovaného nečistého vápence. Může sloužit jako náhrada azbestu v podlahových dlaždicích, třecích výrobcích, izolačních deskách a panelech. Je stabilní při vysokých teplotách.
6	---	hydrogen silikát	Kyselina křemičitá – (orthokřemičitá) je zvláště zajímavá, protože se předpokládá, že jde o formu, ve které rostliny přijímají křemík z půdy.
7	melanoflogit	melanophlogite	Velice vzácný nerost, který byl dosud nalezen jen na 34 lokalitách v 5ti zemích světa (Itálie, Japonsko, Ukrajina, USA, ČR). Velmi časté jsou jeho pseudomorfózy po jiných minerálech.
8	---	sodium carbonate	Uhličitan sodný (soda) – je anorganická sloučenina. V bezvodém stavu jde o bílý prášek tající při 851°C. Používá se při výrobě skla, papíru, atd. Soda je rozpustná ve vodě, ale může se přirozeně vyskytovat ve vyprahlých oblastech, zvláště na místech vyschlých jezer.
9	---	aluminium silicate	Křemičitan hlinitý – je směs hliníku, oxidu křemičitého a kyslíku, která může být buď minerál, nebo může být kombinována s vodou za vzniku jílu. Minerální křemičitan hlinitý existuje ve třech různých formách – kyanit, andaluzit nebo silimanit. Všechny mají chemický vzorec Al_2SiO_5, ale mají různé krystalové struktury.
10	---	calcium aluminium oxide	Bezbarvý až bílý sklovitý minerál oxidu vápenato-hlinitého. [103]
11	hatrurit	calcium silicate oxide	Hlavní a charakteristická fáze portlandského cementu. Jedná se o minerál, který je substituován C_3S.
12	bernalit	iron hydroxide	Hydroxid železitý – minerál obsahující vodík, železo, olovo, kyslík, křemík a zinek. Jedná se o neobvyklou formu hydroxidu Fe, antropogenní minerál v oblastech po těžbě rud.
13	**aktinolit**	**calcium magnesium iron silicate hydroxide**	Azbestový typ minerálu amfibolové skupiny.

V *Tabulce 4-7* jsou shrnuty pouze přítomné azbestové fáze v jednotlivých vzorcích ve stavu před a po žíhání. Z této tabulky je jednoznačné, že ve všech vzorcích se vyskytuje antofylit, v prvním, třetím a čtvrtém vzorku je potvrzena přítomnost chryzotilu a ve třetím a čtvrtém vzorku je pak potvrzena fáze aktinolit. Standardy těchto minerálů jsou znázorněny na *Obrázku 4-22*.

Tabulka 4-7: Potvrzená přítomnost amfibolových nebo serpentinových azbestových vláken ve vzorcích měřených na práškovém difraktometru Panalytical X´Pert Pro [59, 61, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74]

Vzorek	Před / po žíhání	Jméno	Chemický vzorec
1	Před žíháním	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
		chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$
	Po žíhání	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
		chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$
2	Před žíháním	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
	Po žíhání	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
3	Před žíháním	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
		chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$
		aktinolit	$Ca_2(Mg, Fe_{+2})_5Si_8O_{22}(OH)_2$
	Po žíhání	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
		chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$
4	Před žíháním	chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$
		antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
		aktinolit	$Ca_2(Mg, Fe_{+2})_5Si_8O_{22}(OH)_2$
	Po žíhání	-	-

Z výše uvedených výsledků fázového složení je zřejmé, že ve všech vzorcích byla potvrzena přítomnost azbestových minerálů.

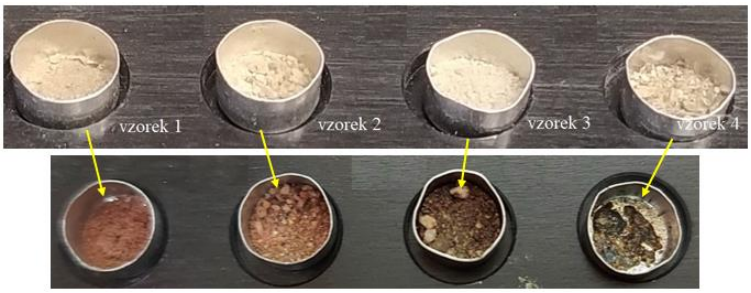


Obrázek 4-22: Standardy vláken nalezených ve vzorcích 1 – 4 první série v pořadí: aktynolit (vlevo nahoře), antofylit (vpravo nahoře), chryzotil (dole). [93]

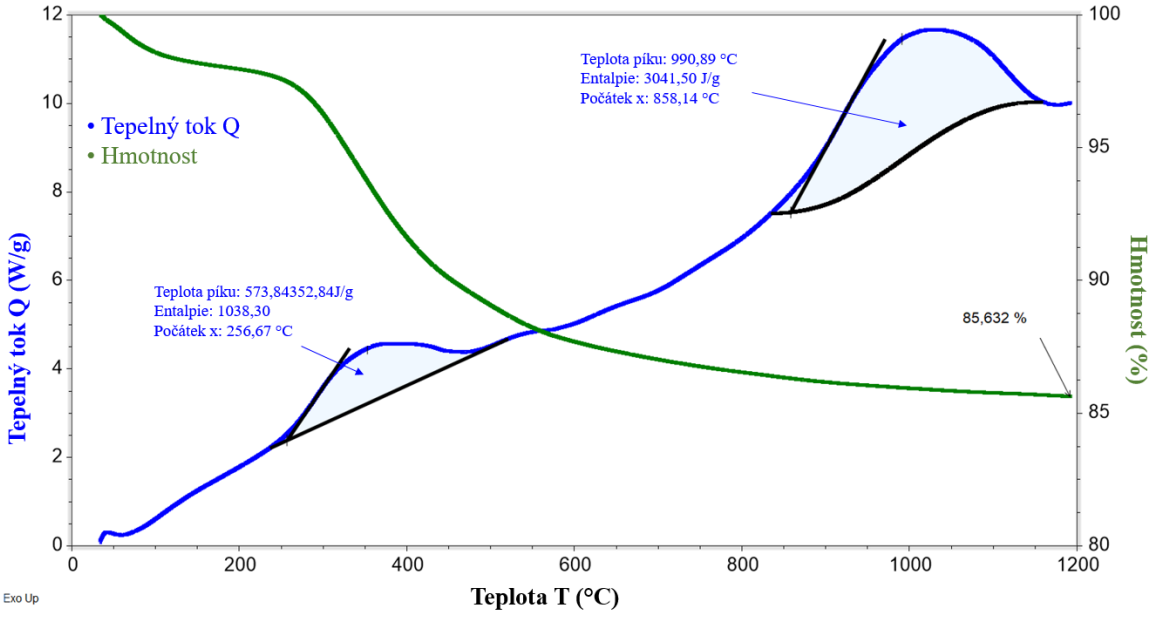
4.1.5 Termická SDT analýza

Systém simultánního tepelného analyzátoru Discovery SDT 650, který byl použit jako další krok analýz vzorků v této práci pro měření vzorků, spojuje dvě metody termických analýz DSC a TG.

Malé množství každého vzorku v původním stavu bez vyžíhání (cca 5 mg) bylo vloženo do kovových pánviček (*Obrázek 4-23*), postupně umístěno do horizontální pece a ohříváno z 20°C na 1200°C rychlostí ohřevu 10°C za minutu, kde proběhla měření DSC a TG. Záznamy měření pro jejich podobnost nebudou uvedeny pro všechny vzorky, ale pouze pro některý z nich *Obrázek 4 - 24*.



Obrázek 4-23: Vzorky 1. série s označením 1 - 4 před a po ohřevu na 1200°C v analyzátoru SDT 650



Obrázek 4-24: Ukázka záznamu měření z analyzátoru Discovery SDT 650 pro vzorek 1: *TG křivka TG (zeleně) a DSC křivka (modře)*

Křivky TG 1. série mají obdobný průběh pro celou sérii a korespondují s průběhem křivek DSC. Ukazují nám změnu hmotnosti v závislosti na teplotě a je v nich jasně patrný průběh exotermní reakce spojené s dekompozicí vzorku, odchodem vody, vyhoření organických látek a dehydroxylací jílů. Ztrátu při žíhání (LOI - loss on ingnition), nebo-li „úbytek hmotnosti v %“ znázorňuje pro první sérii *Tabulka 4-8*, ve které byly vzorky seřazeny dle velikosti podílu spalitelných produktů. Tyto stanovené procentuální podíly spalitelných produktů ve vzorcích při žíhání byly značně rozdílné s ohledem na původ vzorku. Vysoká hodnota LOI byla pozorována především u vzorku č. 4 a byla způsobena místem, odkud byl vzorek odebrán – vzorek kontaminován značným množstvím organických látek. [103]

Určení podílu spalitelných částí odebraného materiálu při termické analýze potvrdilo správnost zvoleného kroku přípravy vzorků – žíhání. Žíháním vzorků byl z jejich obsahu odstraněn organický materiál, který se ve vzorcích sedimentů běžně vyskytuje. Jeho přítomnost nepříznivě ovlivňuje výsledky následných analýz a může zvyšovat chybovost v jejich interpretaci. Zařazením žíhání tak dojde k výrazné redukci spalitelné organické části objemu vzorků a zjednodušení interpretací získaných výsledků.

Tabulka 4-8: Ztráta hmotnosti při žíhání pro vzorky 1 – 4 1. série

LOI	Vzorek	Úbytek hmotnosti [%]	Hmotnost při 1200°C [%]
do 4%	2	3,353	96,647
do 4%	3	3,858	96,142
do 20%	1	14,398	85,602
do 50%	4	48,202	51,798

Křivky DSC vykazují pro všechny čtyři vzorky obdobný trend, i když v případě obou viditelných exotermických píků dochází k menším změnám. Vzhled křivek DSC byl téměř lineárně vzrůstající opět pro celou sérii. V rozsahu teplot mezi 300 a 400 °C se vždy objevuje na křivkách exotermní reakce reprezentující proces dekompozice vzorku, ale se značně rozdílnou velikostí tepelné energie, která se spotřebovala na vyhoření části vzorku (což souvisí s původem odebraného vzorku); dále v teplotním rozsahu od cca 850 do 1150 °C byla vždy přítomna další exotermní reakce, která znamenala proces postupného slinování (natavování částic) vzorku, případně krystalizaci vzorku. [59, 103] Který z těchto dějů probíhá nelze touto metodou určit. Termická analýza, resp. vysokoteplotní analyzátor SDT, není schopna z daného píku (teplotní rozsah od cca 850 do 1150 °C) rozlišit, zda dochází k jednomu či druhému ději. To musí určit/stanovit buď výsledky rentgenové analýzy, nebo určitá forma vizualizace (jako např. snímky stavu po termické analýze, apod.). Pouze u vzorku č. 4 na *Obrázek 4-23* je po SDT analýze patrné natavení částic díky obrazové dokumentaci a je tak možné s jistotou konstatovat, že se v tomto konkrétním případě jedná právě o slinování vzorku.

4.1.6 Výsledky analýz 1. série vzorků

Vzorky 1. série byly analyzovány dle *Tabulky 4-1* na straně 52. Metody měření byly voleny na základě prostudované literatury a průběžných výsledků. Skenovací elektronová mikroskopie potvrdila přítomnost vláken, která z morfologického hlediska odpovídala oběma hlavním skupinám azbestových minerálů, a to skupině serpentinů i amfibolů. Program NIS Elements nám pomohl s obrazovou analýzou snímků pořízených skenovacím mikroskopem a bylo díky němu zaznamenáno, že téměř všechna naměřená vlákna ze vzorků před i po žíhání splňovala definici WHO, a byla proto označena jako „respirabilní" a tudíž velmi nebezpečná. Rentgenová difrakce identifikovala jednotlivé fáze ve vzorcích a stanovila přesný typ nalezených azbestových minerálů. Termická analýza vzorků první série nezaznamenala charakteristické účinky rozkladu azbestových minerálů. Tepelné reakce a chování jednotlivých azbestů byly částečně „schované" v naměřených křivkách TG a DSC vzhledem k malému množství azbestu ve studovaném materiálu. [59, 88, 102, 103] Stanovení hodnoty spalitelných částí vzorků potvrdilo správnost zvoleného kroku žíhání a jeho vliv na výsledky jednotlivých analýz.

Po doplnění výsledků všech analýz můžeme s jistotou říci, že chryzotil ze skupiny serpentinů se vyskytuje v prvním, třetím a čtvrtém vzorku této série. Jedná se o nejméně nebezpečnou formu azbestu. Dále můžeme říci, že ve všech vzorcích je potvrzena přítomnost antofylitu ze skupiny amfibolů a ve třetím a čtvrtém vzorku je potvrzena přítomnost aktinolitu (rovněž ze skupiny amfibolů). Podle morfologie vláken se ve třetím vzorku s velkou pravděpodobností vyskytuje ještě krokydolit, který však nebyl potvrzen metodou rentgenové difrakce. Čtvrtý vzorek nebylo možné po žíhání analyzovat z důvodu malého množství vzorku.

4.2 2. série vzorků

Vzorky pro tuto sérii byly odebrány z osmi různých míst ve stejné lokalitě Plzeňského kraje v okolí Plaské přehrady, jak znázorňuje *Obrázek 4-25 a 4-26*.

Vzorky byly odebrány jako:

vzorek č. 1´ – hlína na povrchu (před objektem chaty E42),

vzorek č. 2´ – sediment 0,75 m pod hladinou,

vzorek č. 3´ – cesta (chata E13) – 10 cm pod povrchem,

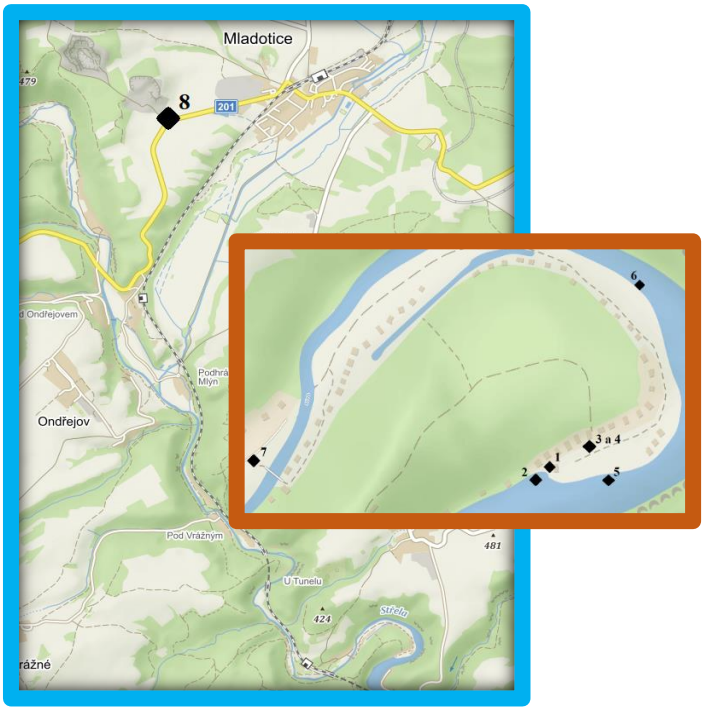
vzorek č. 4´ – cesta (chata E13) – 40 cm pod povrchem,

vzorek č. 5´ – z vody 30 cm pod hladinou,

vzorek č. 6´ – z vody 20 cm pod hladinou,

vzorek č. 7´ – cesta na povrchu,

vzorek č. 8´ – vstupní brána lom Mladotice.



Obrázek 4-25: Mapa zobrazující místa odběru vzorků sedimentů půd. Plaská přehrada, Plzeňský kraj, Česká Republika.

Tabulka 4-9: Postup práce se vzorky 2. série

Postup práce se vzorky 2. série:
1. odběr a příprava vzorků (vysušení, drcení, sítování, LD)
2. analýzy před žíháním: ~~SEM + EDS, NIS,~~ RTG
3. žíhání, chladnutí
4. analýzy po žíhání: SEM + EDS, RTG
5. Termická SDT analýza (analýza na nežíhaných vzorcích)
6. Ramanova spektroskopie (analýza na vyžíhaných vzorcích)

Postup jednotlivých měření bude stejně jako v případě 1. série spolu se stručnými komentáři výsledků popsán v jednotlivých podkapitolách kapitoly 4 Experimentální část. Detailněji pak budou výsledky komentovány v následující kapitole 5 Diskuse výsledků.

4.2.1 Odběr a příprava vzorků

K odběru vzorků byly opět použity běžně dostupné nástroje, jako jsou lopata, rýč, lopatka. Odběr probíhal za přísných bezpečnostních opatření, použili jsme uzavíratelné a neprodyšné sáčky (*Obrázek 4-27*) na uskladnění odebraných vzorků, ochranné dýchací masky s požadovanou úrovní filtrů i oblečení, apod. Čištění nástrojů pro odběr probíhalo po každém jednotlivém odběru. Vzorky byly dále připravovány pro následné analýzy stejně jako

vzorky první série. Byly přirozeně vysušeny na vzduchu, drceny ručně pomocí achátového hmoždíře a proseté na jemnozrnnou frakci.

Obrázek 4-26: Ukázky odběrových míst v okolí Plaské přehrady.

Obrázek 4-27: Vzorky 1´až 8´v neprodyšných sáčcích nachystané pro následnou přípravu před provedenými měřeními.

U všech vzorků této série byla stejně jako v případě 1. série zjištěna distribuce velikosti částic daného materiálu, jejíž výsledky znázorňuje *Tabulka 4-10*. Pro analýzu byl opět použit analyzátor distribuce velikosti částic s laserovým rozptylem LA-960V2. Výsledkem analýzy byl četnostní histogram každého vzorku a z něj vycházející distribuční křivka velikosti zrna částice. Četnostní diagramy pro tuto sérii nejsou v práci uváděny.

Tabulka 4-10: Výsledky analýzy distribuce velikosti částic pomocí laserového analyzátoru Partica LA-960 pro všechny vzorky 2. série po drcení a sítování.

Vzorek	průměrná velikost [µm]	d10 [µm]	d90 [µm]
1´	217,82	12,09	653,40
2´	20,82	8,64	12,42
3´	385,72	14,22	880,58
4´	268,31	13,11	570,33
5´	44,35	11,30	145,77
6´	275,57	16,61	732,11
7´	70,08	11,19	473,80
8´	15,54	6,63	177,71

U druhé série by postačilo v procesu přípravy vzorků evidovat jen ruční drcení v achátovém hmoždíři bez zjišťování přesné velikosti zrna. Opakovaným mletím v achátovém hmoždíři byla zajištěna co nejjemnější velikost zrna vzorků, která byla třeba pro provedení rentgenové fázové analýzy. Pro rentgenovou analýzu není stanovena žádná hodnota velikosti distribuce částic jako „správná“. Jde spíše o dokonalé zhutnění samotného vzorku v držáku do difraktometru, které se projeví až při měření.

4.2.2 Analýzy před žíháním

SEM + EDS analýza, NIS analýza

Analýza pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla v této fázi experimentu vyloučena. První série prokázala, že tento krok je zbytečný a je třeba se zaměřit na analýzu vzorků ve stavu po žíhání, kdy je ze vzorků odstraněna organická část materiálu a analýza je díky tomu mnohem snazší a efektivnější pro identifikaci azbestových vláken.

Tato analýza nebyla u druhé série vzorků našeho experimentu provedena. Složitý a zdlouhavý krok obrazové analýzy v programu NIS Elements byl vyloučen po zpracování první série. Samotné potvrzení přítomnosti azbestových vláken ve vzorcích získané kombinací metody skenovací elektronové mikroskopie a rentgenové difrakční analýzy postačuje pro identifikaci azbestových minerálů a není třeba dále zjišťovat velikost a rozměry vláken právě s ohledem na jejich nekonečnou štěpitelnost.

RTG analýza

Pro potvrzení přítomnosti azbestových vláken ve vzorcích této série byla zvolena opět měření pomocí rentgenové difrakční fázové analýzy. Rozdílem oproti první sérii bylo ale to, že měření proběhla jen po žíhání a nikoli i před ním.

Na difraktogramech vzorků první série před žíháním je velikost brzdného záření natolik vysoká a zároveň nerovnoměrná, že některá slabá difrakční maxima identifikovaných fází v tomto pozadí zanikají a nejsou čitelná. Po odstranění spalitelné části vzorku z „upraveného pozadí“ tato difrakční maxima vystupují a jsou lépe čitelná. Abychom se vyhnuli stejnému a v podstatě zbytečnému kroku i v případě druhé série, byl tento krok: „rentgenová difrakce před žíháním“ vynechán a měření proběhla jen ve stavu vzorků po žíhání. Výsledky těchto měření budou uvedeny v podkapitole ***Analýzy po žíhání – RTG difrakce.***

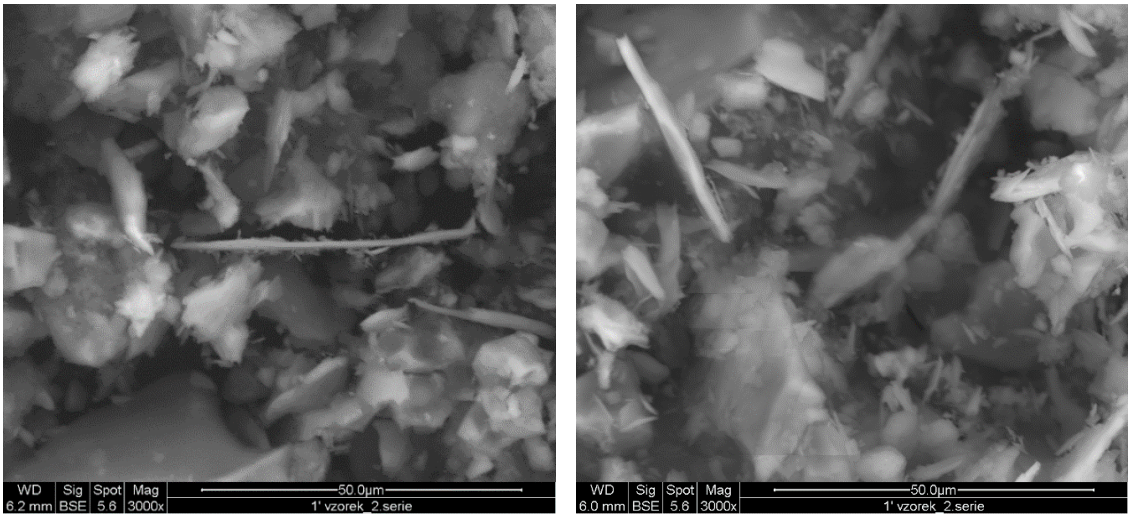
4.2.3 Žíhání, chladnutí

Vzorky byly opět žíhány při teplotě do 530 °C po dobu čtyř hodin. Sedimenty půd byly v lodičkách z žárové keramiky vloženy do žíhací trubice horizontální vakuové trubkové pece Carbolite. Rychlost žíhání 10°C/min byla po dosažení 300°C snížena na 5°C/min. Po dosažení žíhací teploty 530°C byla teplota stabilní po dobu 4 hodin. Vzorky chladly přirozeně působením vzduchu. Proces žíhání probíhal dle přiloženého diagramu v kapitole 1. série (*Obrázek 4-13* na straně 58*)*. Žíhání usnadnilo analýzu pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, stejně jako v případě první série vzorků.

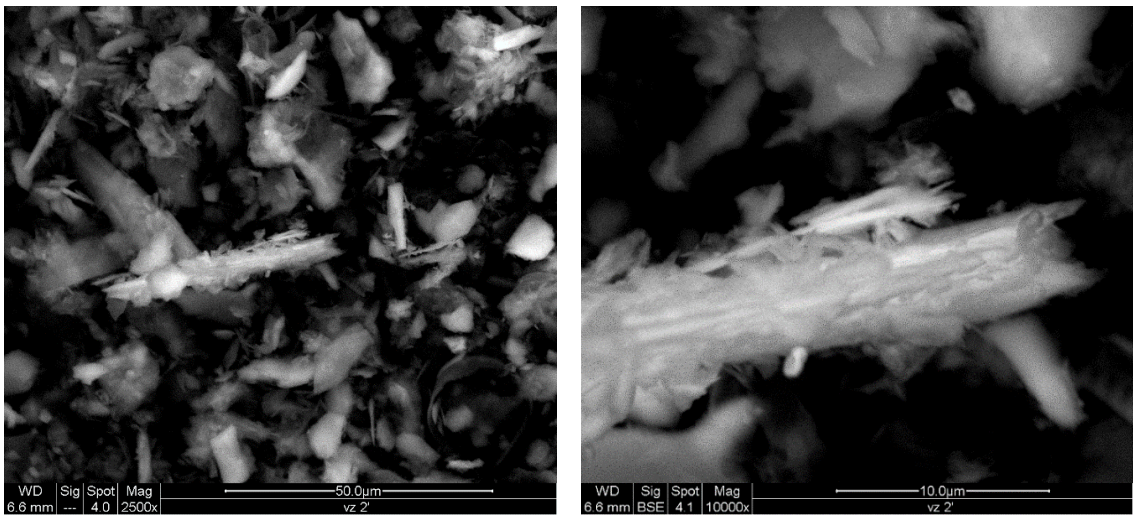
4.2.4 Analýzy po žíhání

SEM + EDS analýza

Základní prvková analýza a studium morfologie vláken vzorků byla studována jako u 1. série pomocí termoemisního SEM Quanta 200 s detektorem EDS v režimu ESEM pro nevodivé vzorky. Morfologické vyšetřování probíhalo na základě porovnávání námi nalezených vláken se standardy a s dostupnou literaturou. Jemnozrnná frakce vzorků půd po vyžíhání při teplotě 530°C byla pomocí uhlíkové pásky připevněna na držák vzorků do skenovacího elektronového mikroskopu. Nalezená vlákna (jejich příklady znázorňují *Obrázek 4-28* až *4-33*) byla porovnávána se standardy azbestových typů a nadále bylo měřeno lokální prvkové složení (*Obrázek 4-34 až 4-35*) těchto vzorků i jednotlivých vláken a jejich okolí pomocí detektoru EDS.

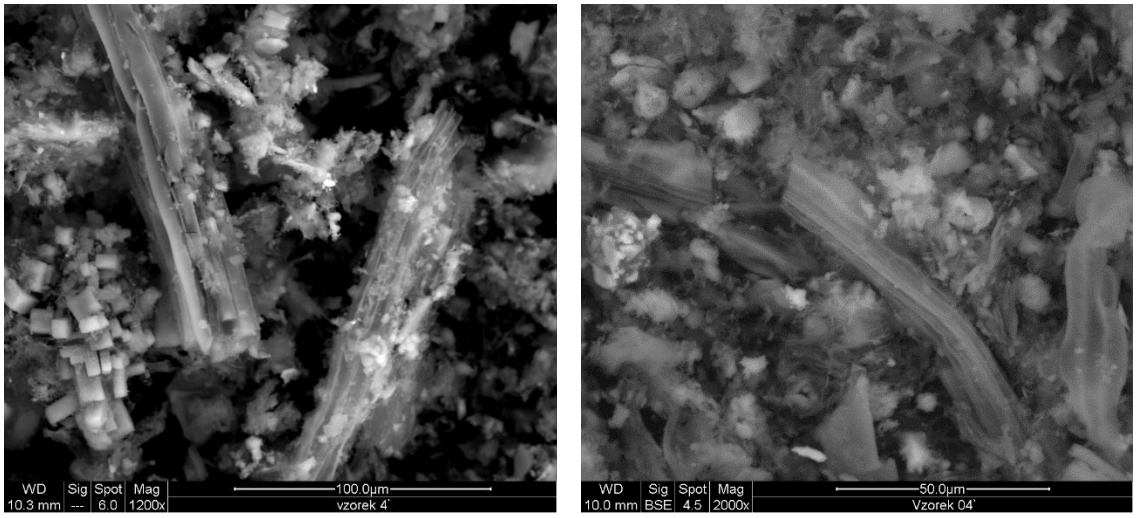


Obrázek 4 -28: Snímky vzorku č. 1´ získané skenovacím elektronovým mikroskopem

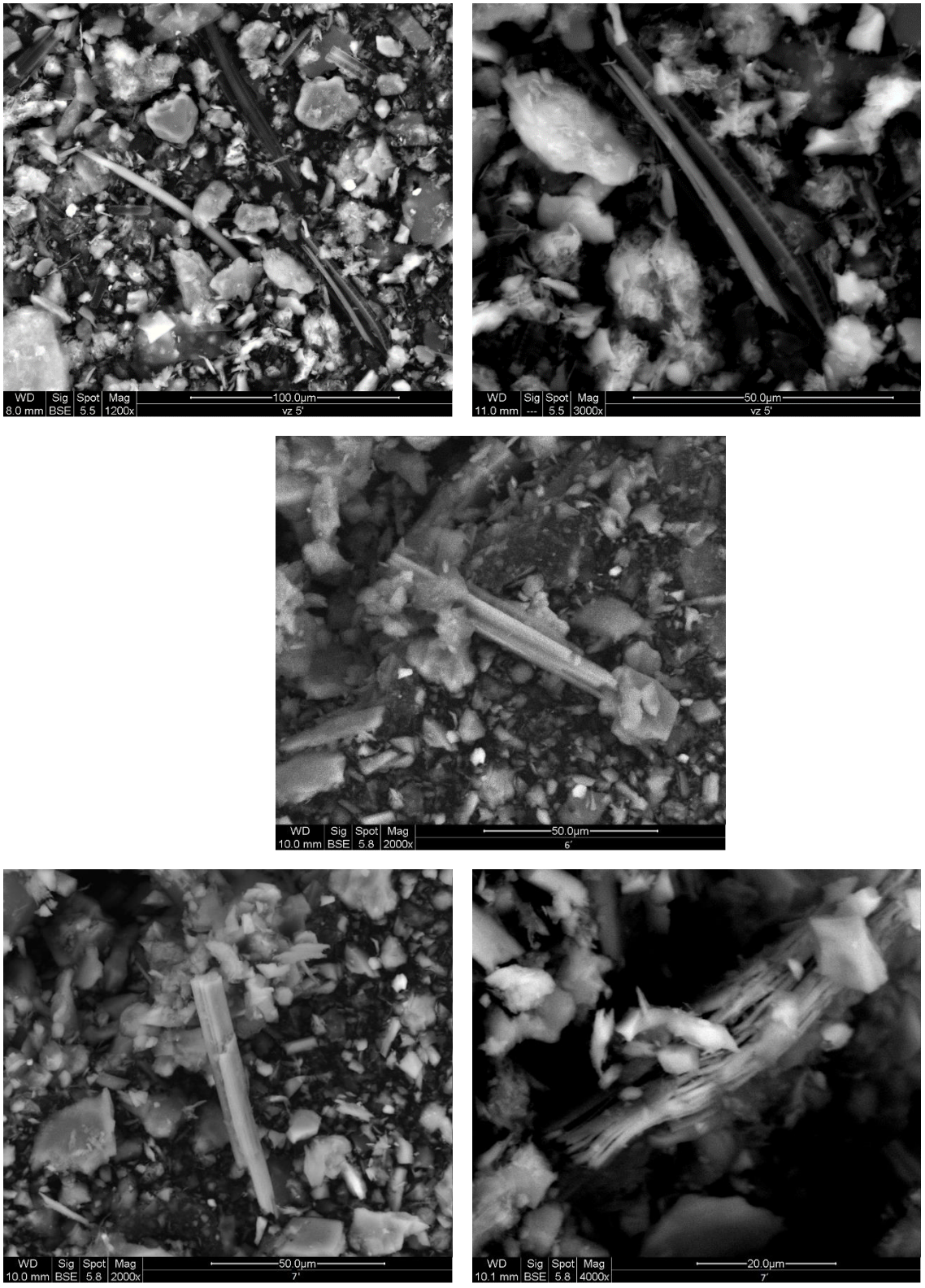


Obrázek 4 -29: Snímky vzorku č. 2´ získané skenovacím elektronovým mikroskopem

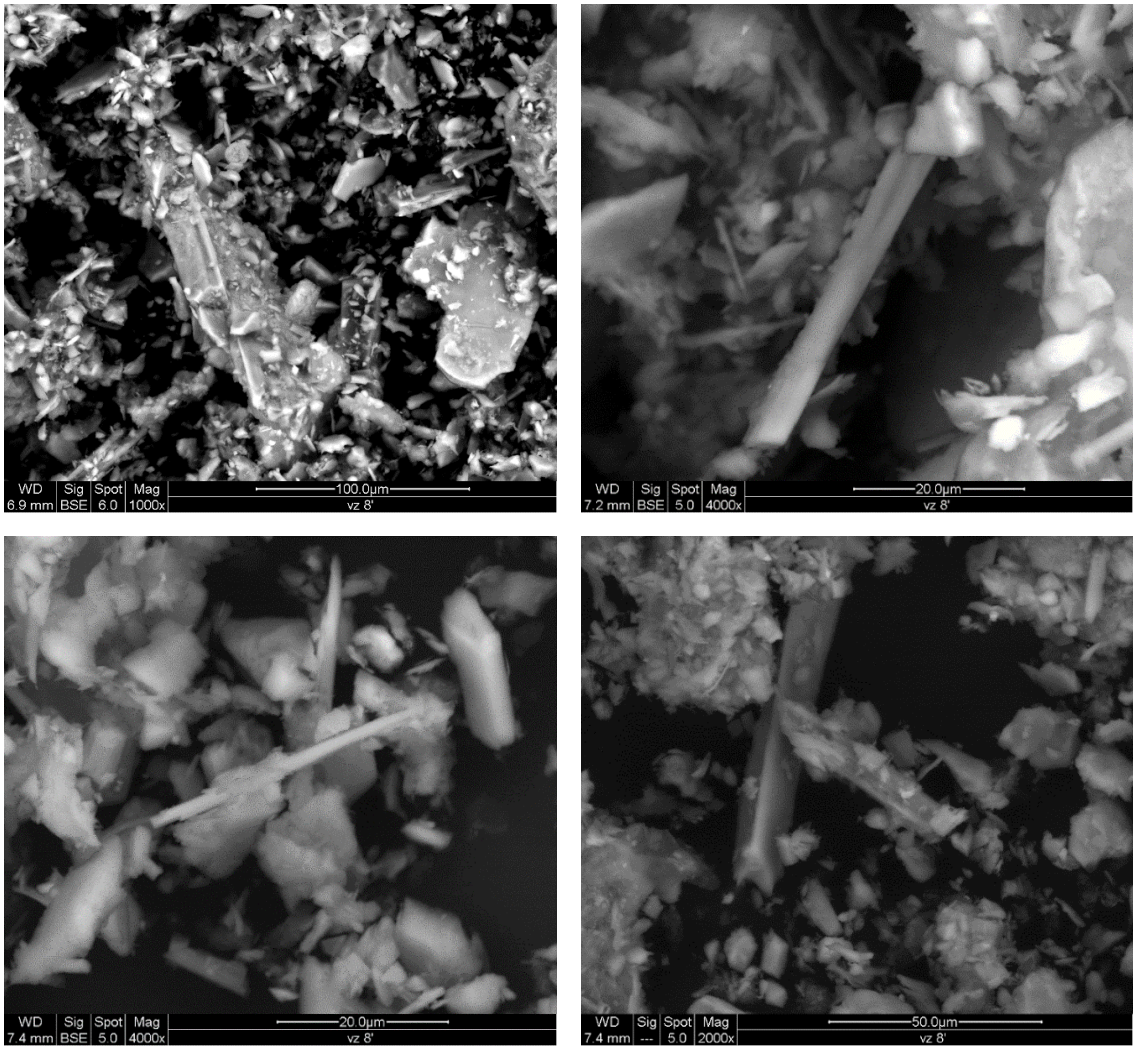
Obrázek 4 -30: Snímky vzorku č. 3´ získané skenovacím elektronovým mikroskopem



Obrázek 4 -31: Snímky vzorku č. 4´ získané skenovacím elektronovým mikroskopem



Obrázek 4 -32: Snímky vzorku č. 5´(horní řada), 6´ (prostřední řada) a 7´(spodní řada) získané skenovacím elektronovým mikroskopem



Obrázek 4 -33: Snímky vzorku č. 8´ získané skenovacím elektronovým mikroskopem

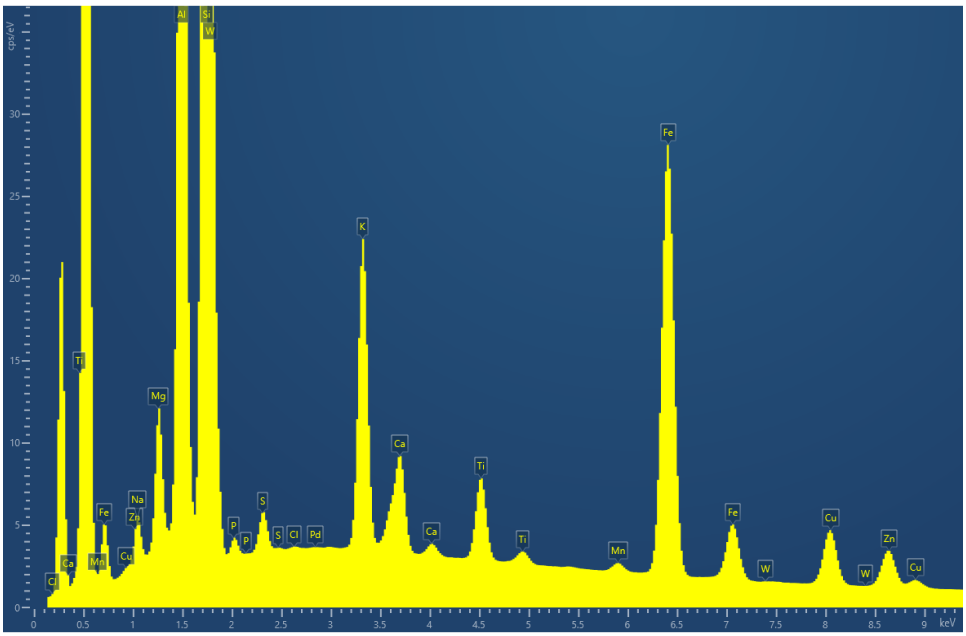
Výše uvedené morfologické vyšetřování vzorků 2. série prokázalo přítomnost vláken, jejichž morfologie odpovídala azbestovým vláknům u všech osmi vzorků ve stavu po žíhání. Dle morfologie byla tato vlákna či jejich segmenty přiřazena k amfibolovým typům azbestových minerálů, protože se jednalo spíše o vlákna hladká, rovná, štěpitelná ostře po své délce a s velmi ostrým zakončením.

Dále bylo měřeno lokální prvkové složení vzorků i jednotlivých vláken a jejich okolí pomocí detektoru EDS, jak znázorňuje *Tabulka 4-11* a *Obrázek 4-34 a Obrázek 35*. Prvkové složení bylo měřeno i u této série u všech vzorků opakovaně a panovala snaha zaměřit se na oblasti s viditelným výskytem vláknitých segmentů případně, bylo-li to možné, na jednotlivá vlákna. U všech vyhodnocených vzorků nebylo při EDS zkoumání stanoveno množství C a O, stejně jako v případě série první. Spektra pro všechny vzorky uváděna nejsou pro svoji značnou podobnost. Uváděn je pouze příklad jednoho ze spekter pro vzorek 2´.

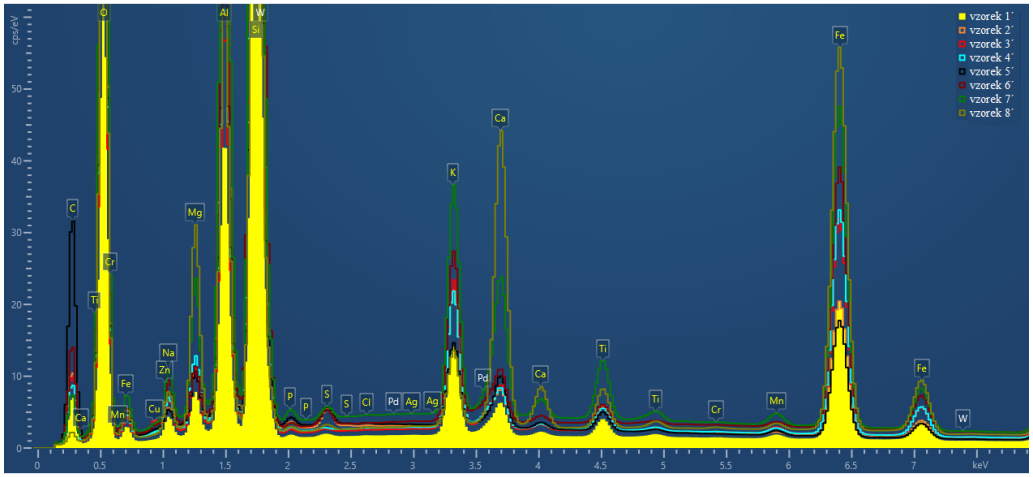
Tabulka 4-11: Ukázky naměřených hodnot lokálního prvkového složení vzorků 1´- 8´ pro 2. sérii, hodnoty pod 1% hmot. mají pouze informativní charakter a nejsou v tabulce uvedeny.

vzorek 1´	hm%	vzorek 2´	hm%	vzorek 3´	hm%	vzorek 4´	hm%
Si	52,09	Si	52,02	Si	51,20	Si	55,87
Fe	15,48	Al	18,73	Fe	15,00	Fe	15,56
Al	14,49	Fe	10,56	Al	13,21	Al	12,71
K	5,51	K	6,05	K	5,78	K	5,28
Mg	2,67	Cu	2,37	Cu	3,95	Mg	2,67
Ca	2,10	Mg	2,14	Zn	2,90	Na	1,93
Na	2,03	Zn	1,85	Mg	2,55	Cu	1,64
Cu	1,69	Ca	1,69	Na	2,06	Ca	1,57
Zn	1,47	Ti	1,42	Ca	1,74	Zn	1,32
Ti	1,37	Na	1,29	Ti	1,15	Ti	1,05
		S	1,14				
Celkem	100,00	Celkem	100,00	Celkem	100,00	Celkem	100,00

vzorek 5´	hm%	vzorek 6´	hm%	vzorek 7´	hm%	vzorek 8´	hm%
Si	53,92	Si	58,44	Si	47,32	Si	37,32
Al	16,47	Fe	13,59	Al	17,54	Fe	22,13
Fe	10,77	Al	11,89	Fe	13,92	Al	13,85
K	4,33	K	4,95	K	5,51	Ca	9,12
Ca	2,76	Cu	2,42	Ca	3,41	Mg	7,86
Cu	2,5	Na	1,94	Mg	3,3	Na	2,44
Mg	2,33	Zn	1,93	Cu	2,22	K	2,27
Zn	1,89	Ca	1,55	Na	1,91	Cu	1,66
Na	1,32	Mg	1,49	Ti	1,77	Ti	1,55
Ti	1,22			Zn	1,75	Zn	1,43
S	1,22						
Celkem	100,00	Celkem	100,00	Celkem	100,00	Celkem	100,00



Obrázek 4-34: Ukázka spektra prvkového složení vzorku č. 2´



Obrázek 4-35: Porovnání spekter prvkového složení vzorku 1´ až 8´

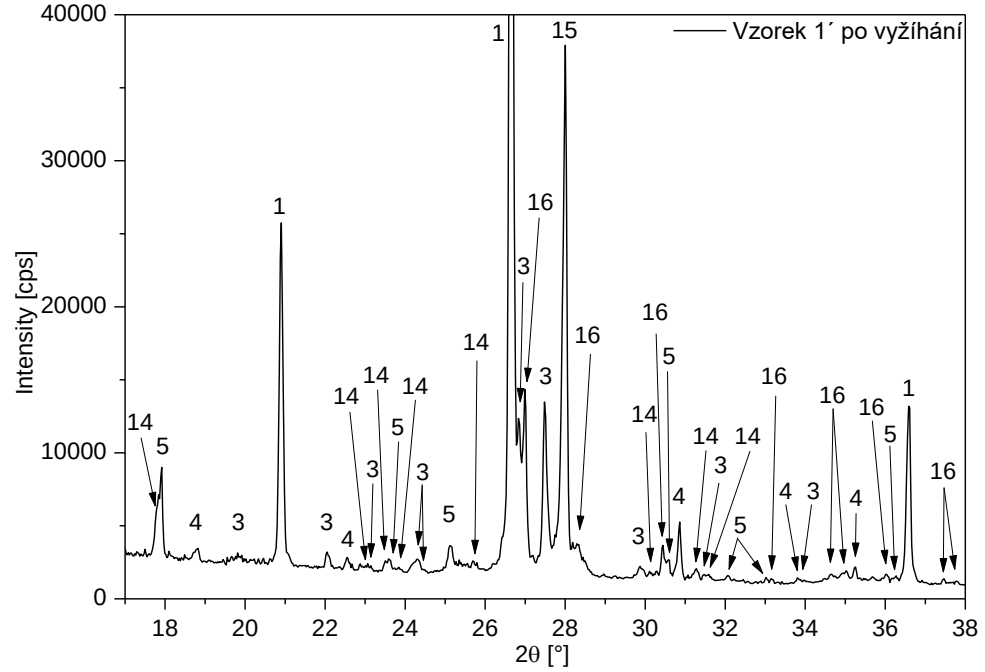
S ohledem na měření prvkového složení u série 1. a to, jak složitý je heterogenní systém půd, považovala se v tomto případě analýza EDS sice za velmi cennou a důležitou (v podstatě nepostradatelnou), ale doplňkovou analýzu.

S ohledem na vzhled jednotlivých spekter a *Tabulku 4-11* lze konstatovat, že zastoupení prvků je velmi obdobné opět pro celou tuto sérii a je v nich dokumentován procentuální obsah především křemíku, hořčíku, železa, sodíku a vápníku právě s ohledem na prvkové složení azbestových minerálů. Také lze říci, že výsledky těchto měření jsou srovnatelná s měřeními první série a potvrzují tak fakt, že se jedná o vzorky jedné lokality.

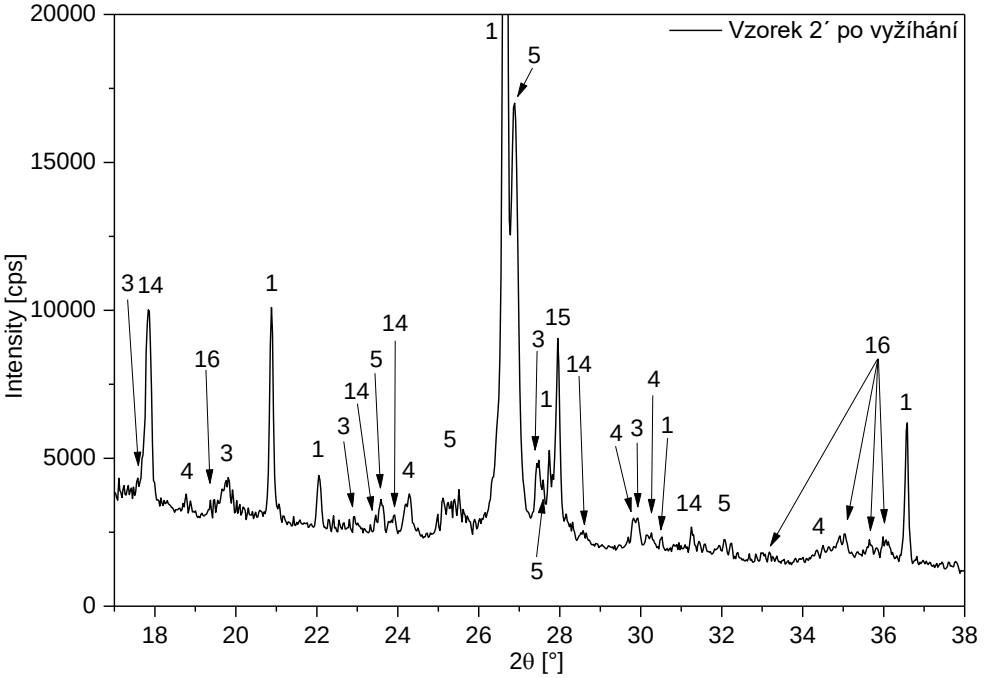
RTG analýza

U 2. série vzorků byla provedena rentgenová difrakční analýza stejně jako u série první. K provedení experimentu bylo opět použito shodného nastavení difraktometru, aby byla zajištěna objektivita měření a dále vzájemná porovnatelnost dosažených výsledků. Měření bylo provedeno na práškovém difraktometru Panalytical X´Pert Pro a jako zdroj rentgenového záření byla použita měděná rentgenová lampa s vlnovou délkou $K_{\alpha 1}$ = 0,154 nm. Pro sběr dat byl použit ultrarychlý polovodičový detektor Pixcel a naměřená data byla vyhodnocena v programu High Score. Všechny vzorky byly měřeny při běžném atmosférickém tlaku a za pokojové teploty. Stejně jako u 1. série se i zde jednalo ve všech případech o sypký vzorek, a proto bylo k měření použito standartní symetrické geometrie s uspořádáním Bragg-Brentano. Musela být opět dodržena všechna bezpečnostní opatření k zamezení vznosu (bezpečná manipulace s držákem vzorku, překrytí sypkého vzorku do chvíle uzavření dveří difraktometru, použití ochranného jednorázového obleku, gumových rukavic a respirátoru). Rozsah měření všech vzorků byl tentokráte shodně zvolen v rozmezí od 17 do 85 °[2θ], protože na pozici 17,6 °[2θ] se nachází difrakční linie antofylitu bez překryvu a umožní tak přesnější identifikaci hledané fáze.

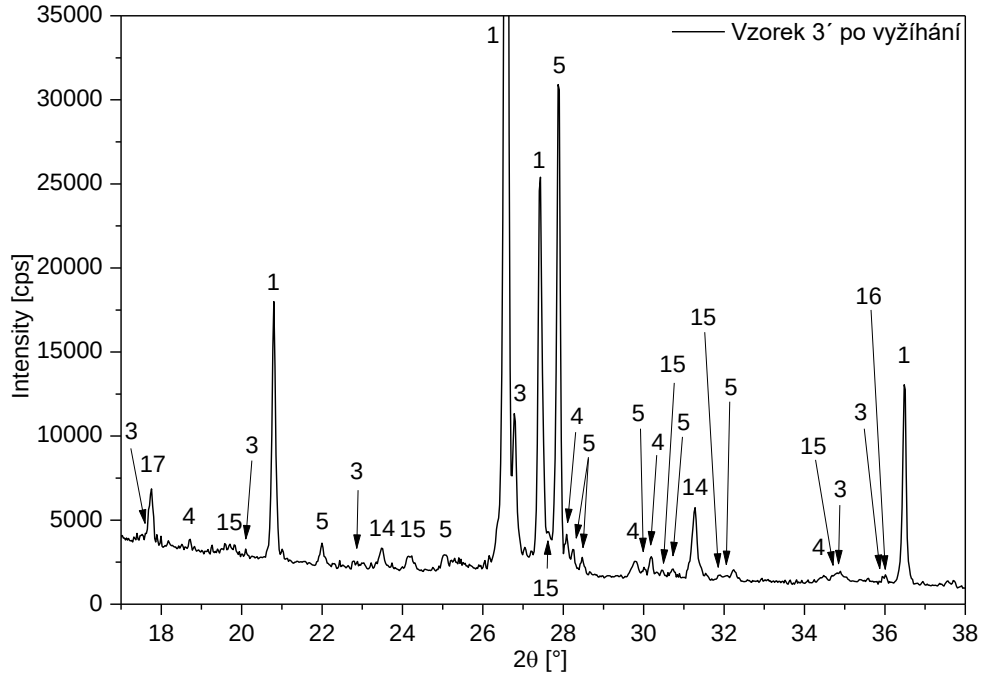
Na *Obrázku 4-36 až 4-43* jsou postupně ukázány difrakční záznamy jednotlivých vzorků po žíhání s vyznačením identifikovaných fází ve zmíněném rozsahu. Číselné označení těchto fází odpovídá číselnému značení identifikovaných fází v *Tabulce 4-12 a),* která je dále rozvinuta v *Tabulce 4-12 b)* (ta je pokračováním *Tabulky 4-6 b)* z výsledků 1. série vzorků). Porovnání difrakčních záznamů jednotlivých vzorků po žíhání je znázorněno na *Obrázku 4-44.*



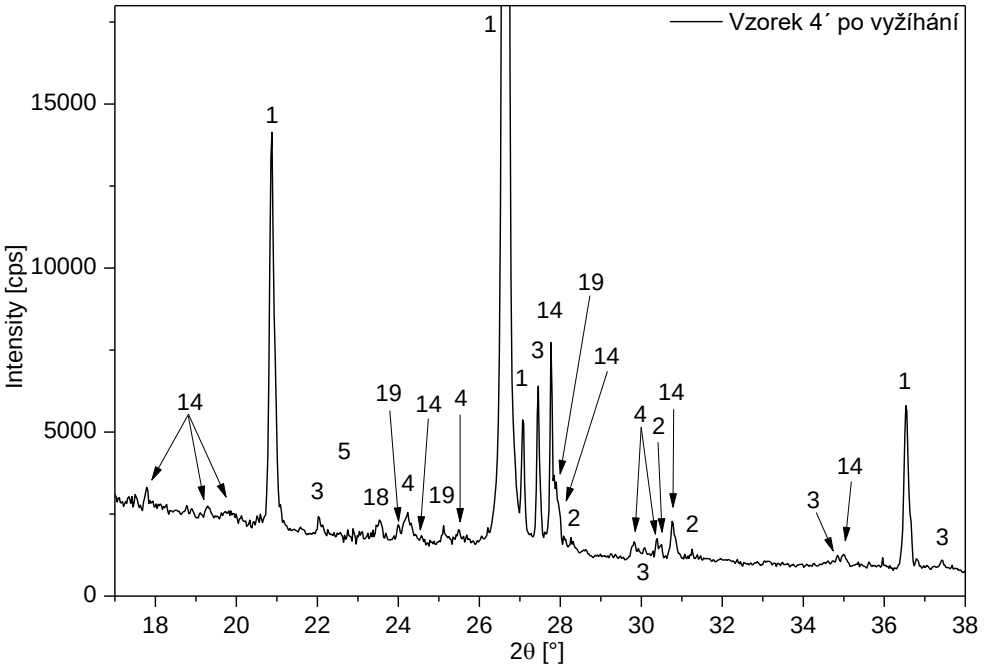
Obrázek 4-36: Difrakční záznam vzorku č.1´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.



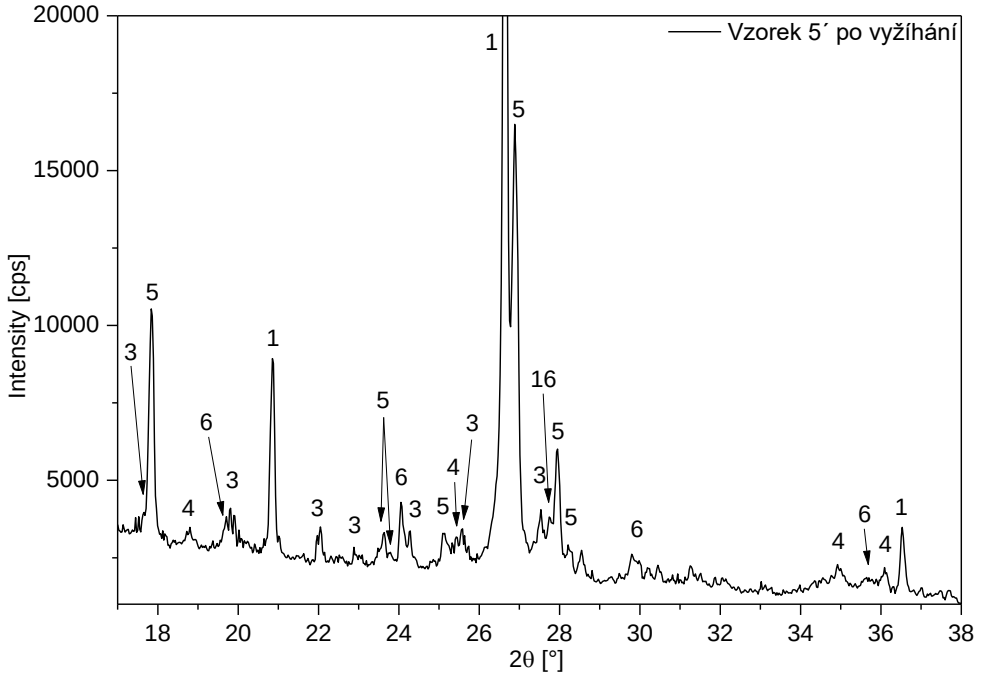
Obrázek 4-37: Difrakční záznam vzorku č.2´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.



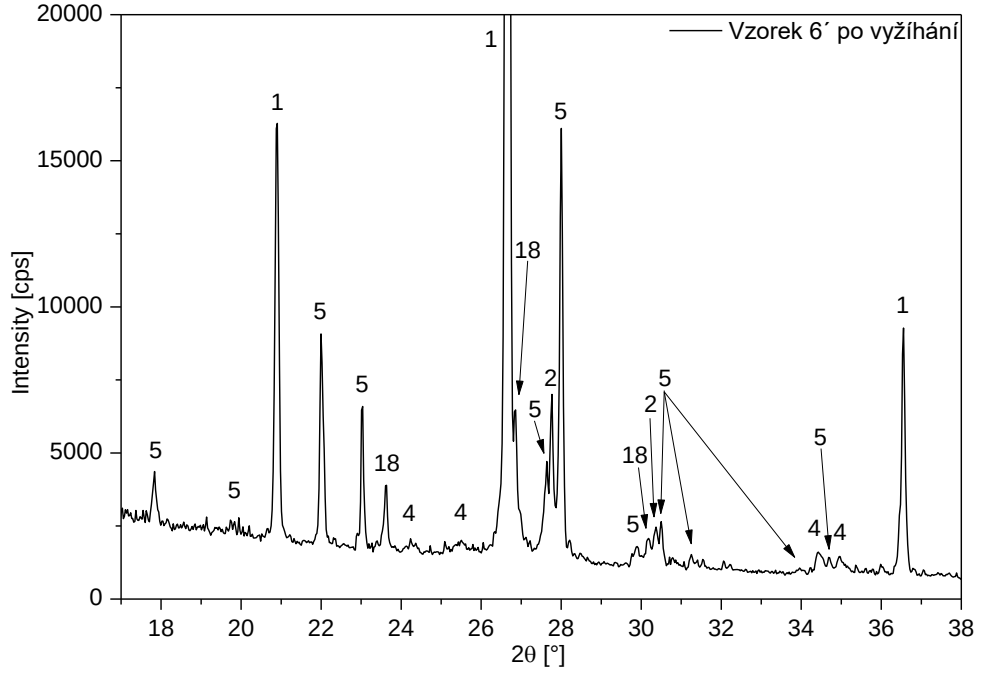
Obrázek 4-38: Difrakční záznam vzorku č.3´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.



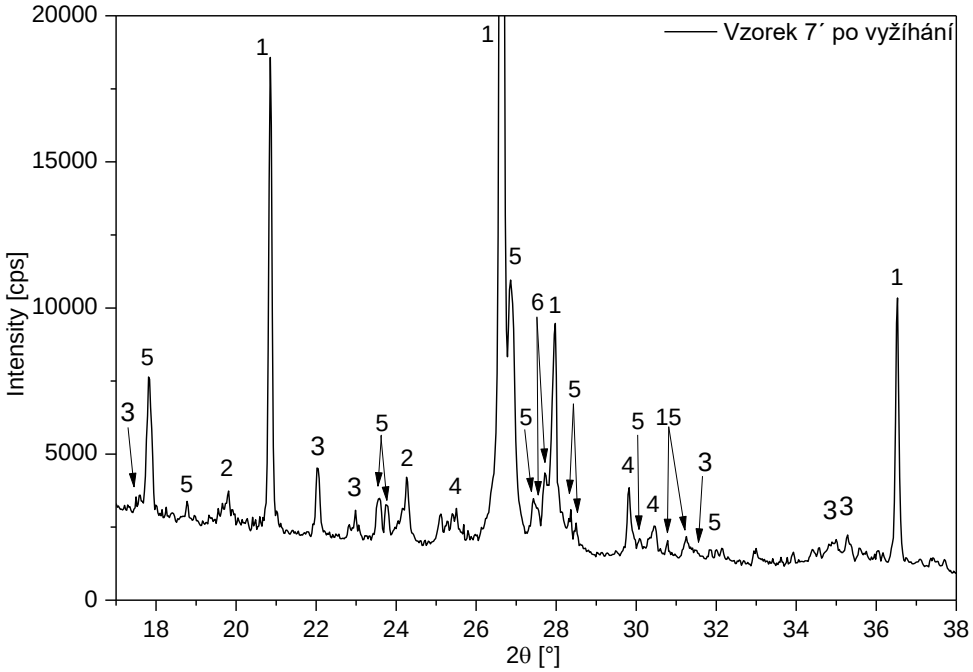
Obrázek 4-39: Difrakční záznam vzorku č.4´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.



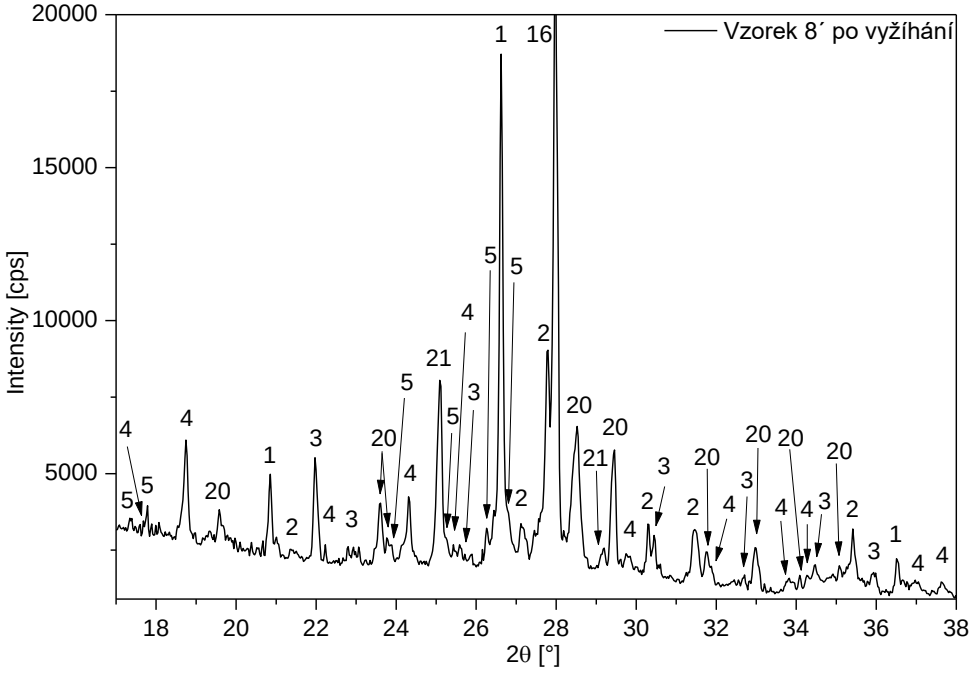
Obrázek 4-40: Difrakční záznam vzorku č.5´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.



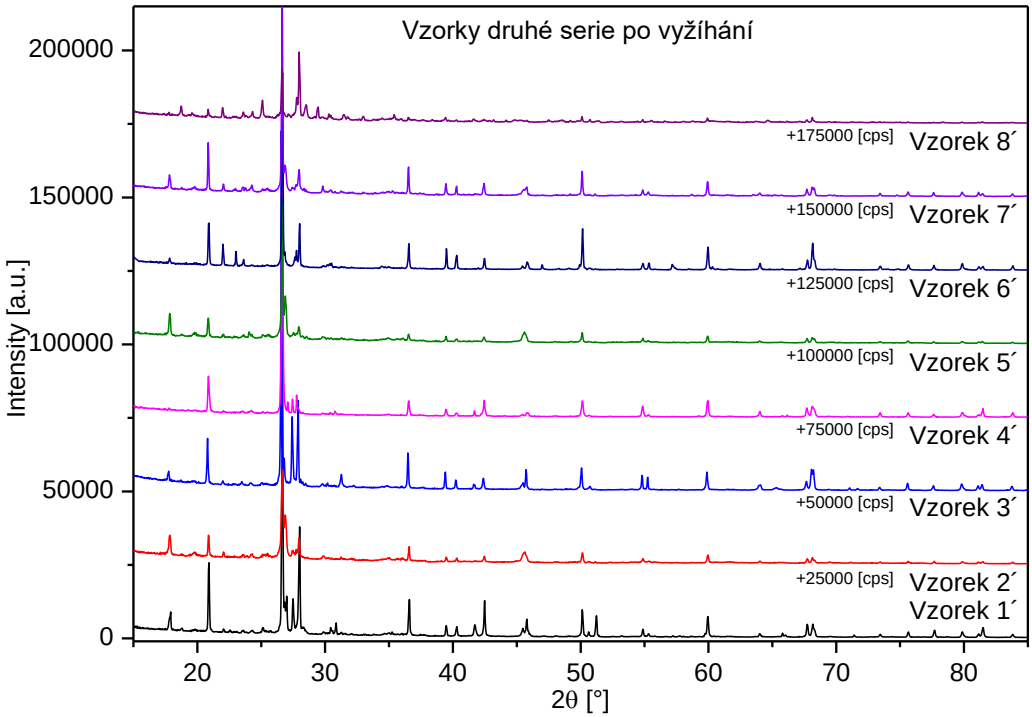
Obrázek 4-41: Difrakční záznam vzorku č.6´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.



Obrázek 4-42: Difrakční záznam vzorku č.7´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.



Obrázek 4-43: Difrakční záznam vzorku č.8´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.



Obrázek 4-44: Porovnání difrakčních záznamů jednotlivých vzorků 2. série po žíhání.

Ze záznamu difrakčních čar je patrný výskyt jednotlivých fází ve vzorcích a je zřejmé, že přítomnost azbestových vláken byla pomocí difrakční analýzy potvrzena u všech vzorků dané série. V *Tabulce 4-13* jsou shrnuty pouze přítomné azbestové fáze v jednotlivých vzorcích ve stavu po žíhání. Z této tabulky je jednoznačně patrné, že ve všech vzorcích se vyskytuje chryzotil a ve všech vzorcích kromě č. 6´ je potvrzena fáze antofylit.

Tabulka 4-12 a): Fáze ve vzorcích půdních sedimentů 2. série identifikované práškovým difraktometrem Panalytical X´Pert Pro [59, 61, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74,108]

Číslo	Minerál	Název sloučeniny	Referenční kód	Chemický vzorec
1	křemen	silicon oxid	01-089-8935	SiO_2
2	---	magnesium silikát	01-086-0433	$Mg_2(Si_2O_6)$
3	**antofylit**	**antofylit**	**96-901-6382**	**$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$**
4	**chryzotil**	**chryzotil**	**96-101-0961**	**$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$**
5	wollastonit	calcium silicat	01-072-2297	$CaSiO_3$
6	---	hydrogen silicat	00-031-0581	$H_2Si_2O_5$
7	melanoflogit	melanophlogite	96-901-0372	$Si_{46}O_{92}C_{6,88}$
8	---	sodium carbonate	01-086-0300	$Na_2(CO_3)$
9	---	aluminium silicate	00-029-0084	$AlSi_{0,5}O_{2,5}$
10	grossit	calcium aluminium oxide	00-023-1037	$CaAl_4O_7$
11	hatrurit	calcium silicate oxide	01-085-1378	$Ca_3(SiO_4)O$
12	bernalit	iron hydroxide	00-046-1436	$Fe_{+3}(OH)_3$

Tabulka 4-12 a): pokračování

Číslo	Minerál	Název sloučeniny	Referenční kód	Chemický vzorec
13	**aktinolit**	**calcium magnesium iron silicate hydroxide**	**00-041-1366**	**$Ca_2(Mg, Fe_{+2})_5Si_8O_{22}(OH)_2$**
14	---	sodium silicate	00-018-1240	$Na_2Si_3O_7$
15	---	pyroxen - ideal	96-900-3435	$Mg_8Si_8O_{24}$
16	---	enstatite	96-900-1594	$Mg_{16}Si_{16}O_{48}$
17	goetit	iron oxide	96-900-3077	Fe_4O_8
18	---	sodium silacate	01-076-0767	$Na_2Si_2O_5$
19	proto-enstatite	magnesium silicate	00-11-0273	MgSiO3
20	---	potassium silicate	00-035-0394	$K_6Si_3O_9$
21	fayalite	iron oxide	96-100-0065	Fe_8Si_4

Tabulka 4-12 b): Fáze ve vzorcích půdních sedimentů 2. série identifikované práškovým difraktometrem Panalytical X´Pert Pro a jejich podrobnější popis navazující na Tabulku 4-7b).

Číslo	Minerál	Název sloučeniny	Popis [86,87]
14	---	sodium silicate	Tyto sloučeniny jsou obecně bezbarvé průhledné pevné látky nebo bílé prášky a jsou rozpustné ve vodě v různých množstvích.
15	---	pyroxen - ideal	Pyroxeny jsou skupinou důležitých horninotvorných https://en.wikipedia.org/wiki/Silicate_minerals - Inosilicatesminerálů, které se nacházejí v mnoha vyvřelých a metamorfovaných horninách. Pyroxeny jsou nejběžnější jednořetězcové silikátové minerály.
16	---	enstatite	Enstatit je kosočtverečný minerál ze skupiny pyroxenů.
17	goetit	iron oxide	Goethit je poměrně hojně rozšířený nerost, vzniká oxidací jiných minerálů železa. Barvu má černohnědou až červenohnědou. Často tvoří pseudomorfózy po jiných minerálech.
18	---	sodium silacate	Křemičitany sodné jsou bezbarvé sklovité nebo krystalické pevné látky nebo bílé prášky. Kromě těch nejbohatších na křemík jsou snadno rozpustné ve vodě a vytvářejí alkalické roztoky.
19	proto-enstatite	magnesium silicate	Enstatit je kosočtverečný minerál ze skupiny pyroxenů.
20	---	potassium silicate	Křemičitan draselný je název pro rodinu anorganických sloučenin. Nejběžnější křemičitan draselný má vzorec K_2SiO_3, jehož vzorky obsahují různá množství vody. Jedná se o bílé pevné látky nebo bezbarvé roztoky.
21	fayalite	iron oxide	Oxidy železa jsou chemické sloučeniny složené ze železa a kyslíku a jsou v přírodě široce rozšířené. Používají se jako železné rudy, pigmenty, katalyzátory a v termitu a vyskytují se v hemoglobinu.

Fáze identifikované ve vzorcích druhé série uvedené v Tabulce 4-12 a) jsou detailněji popsány v Tabulce 4-12 b). Neurčená difrakční maxima na jednotlivých difrakčních záznamech náležejí fázi SiO_2. Jedná se o fáze, které mají rozdílnou krystalografickou mřížku (např. hexagonální - křemen, tetragonální - stishovite), nebo mají v rámci shodné krystalografické mřížky rozdílné parametry této mřížky. Stále se však jedná o minerály stejného chemického složení, tedy SiO_2, nicméně pro přehlednost vyhodnoceného záznamu byla číselně určena pouze majoritní fáze.

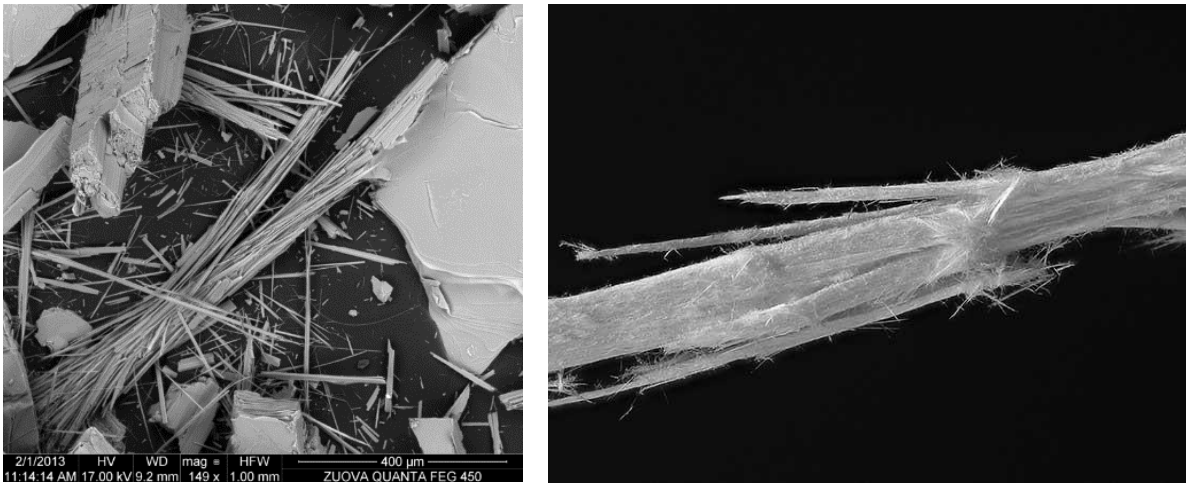
Další z identifikovaných fází je fáze magnesium silikátu $Mg_2(Si_2O_6)$. Tato fáze, jako všechny další oxidické a silikátové fáze má velké množství difrakčních maxim, jejichž častý překryv ztěžuje jednoznačné určení identifikované fáze. Také zde byly vyhodnocovány postupně jednotlivé difrakční linie krok po kroku až do přesného identifikování fáze. Tímto bylo jednoznačně určeno, které z jednotlivých difrakčních maxim náležejí identifikované fázi. Stejným způsobem byly identifikovány také ostatní fáze uvedené v *Tabulce 4-12 a).*

Tabulka 4-13: Potvrzená přítomnost amfibolových nebo serpentinových azbestových minerálů ve vzorcích 2. série měřených na práškovém difraktometru Panalytical X´Pert Pro ve stavu po žíhání [59, 61, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74]

Vzorek	Jméno	Chemický vzorec
1´	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
	chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$
2´	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
	chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$
3´	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
	chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$
4´	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
	chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$

Vzorek	Jméno	Chemický vzorec
5´	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
	chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$
6´	chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$
	---	---
7´	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
	chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$
8´	antofylit	$Mg_{28}Si_{32}O_{96}$
	chryzotil	$Si_{16}Mg_{24}O_{72}$

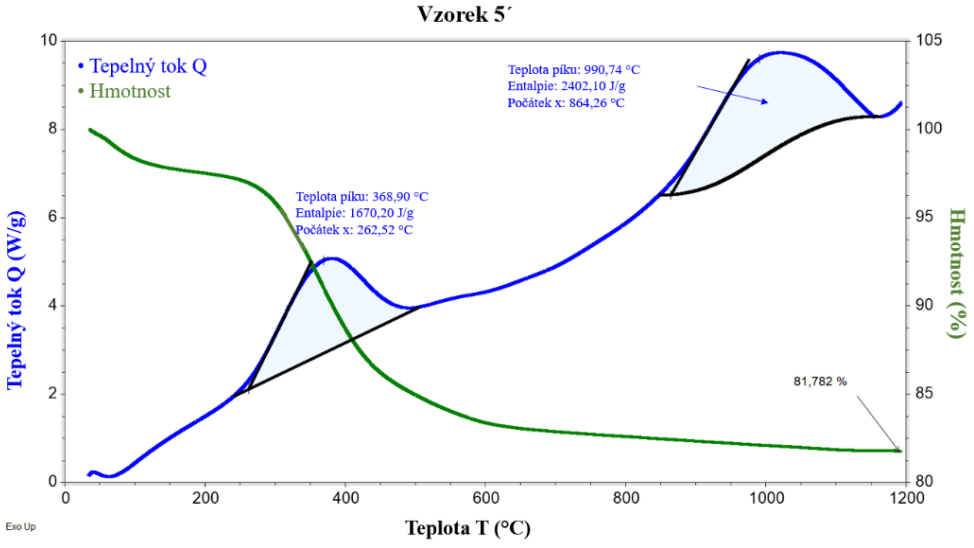
Z výše uvedených výsledků fázového složení je zřejmé, že ve všech vzorcích byla potvrzena přítomnost azbestových minerálů a vláken. Po doplnění výsledků všech analýz můžeme s jistotou říci, že chryzotil ze skupiny serpentinů se vyskytuje ve všech vzorcích této série a že ve všech vzorcích kromě č. 6´ je potvrzena přítomnost antofylitu ze skupiny amfibolů, tj. ze zdravotního hlediska podstatně nebezpečnějších typů než je chryzotil. Dle morfologie vláken se ve třetím vzorku s velkou pravděpodobností vyskytuje ještě krokydolit, který však nebyl potvrzen metodou rentgenové difrakce.



Obrázek 4-45: Standardy vláken nalezených ve vzorcích 1´ – 8´ druhé série v pořadí: antofylit, chryzotil. [93]

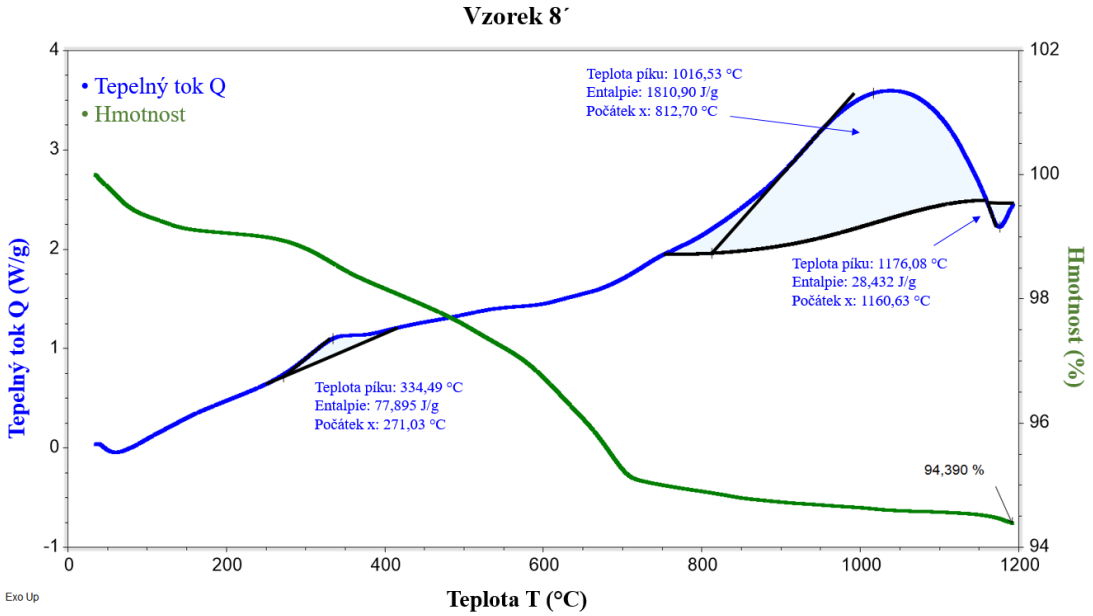
4.2.5 Termická SDT analýza

Pro druhou sérii probíhala měření na analyzátoru Discovery SDT 650 obdobně jako pro sérii první. Tato měření probíhala pro první i druhou sérii zároveň až po předchozích analýzách. Panovala snaha zjistit, zda jsou tyto analýzy pro půdní sedimenty vhodné s ohledem na identifikaci azbestových minerálů. Malé množství každého vzorku v původním stavu bez vyžíhání (cca 5 mg) bylo vloženo do kovových pánviček, postupně umístěno do horizontální pece a ohříváno z 20 °C na 1200 °C rychlostí ohřevu 10 °C za minutu, kde proběhla měření DSC a TG. Záznamy měření pro jejich podobnost nebudou uvedeny pro všechny vzorky, ale pouze pro některé z nich *Obrázek 4 – 46* a *Obrázek 4-47*, které dostatečně reprezentují výsledky této série.



Obrázek 4-46: Ukázka záznamu měření z analyzátoru Discovery SDT 650: *TG křivka (zeleně) a DSC křivka (modře) vzorku 5´ – 2. série.*

Křivky TG pro všechny vzorky 2. série jsou na obrázcích znázorněny zeleně a ukazují nám změnu hmotnosti (ztráta nebo přírůstek) a rychlost změny hmotnosti. Ztrátu při žíhání ukazuje *Tabulka 4-14*, ve které byly vzorky opět seřazeny dle velikosti podílu spalitelných produktů. Tyto stanovené procentuální podíly spalitelných produktů ve vzorcích při žíhání byly značně rozdílné s ohledem na původ vzorku. Křivky TG mají obdobný průběh pro celou sérii a korespondují s průběhem křivek DSC, ve kterých je jasně patrný průběh exotermní reakce spojené s dekompozicí vzorku, odchodem vody a vyhoření organických látek.



Obrázek 4-47: Ukázka záznamu měření z analyzátoru Discovery SDT 650: *TG křivka (zeleně) a DSC křivka (modře) vzorku 8´ – 2. série.*

Křivky TG pro všechny vzorky 2. série jsou na obrázcích znázorněny zeleně a ukazují nám změnu hmotnosti (ztráta nebo přírůstek) a rychlost změny hmotnosti. Ztrátu při žíhání ukazuje *Tabulka 4-14*, ve které byly vzorky opět seřazeny dle velikosti podílu spalitelných produktů. Tyto stanovené procentuální podíly spalitelných produktů ve vzorcích při žíhání byly značně rozdílné s ohledem na původ vzorku. Křivky TG mají obdobný průběh pro celou sérii a korespondují s průběhem křivek DSC, ve kterých je jasně patrný průběh exotermní reakce spojené s dekompozicí vzorku, odchodem vody a vyhoření organických látek.

Tabulka 4-14: Ztráta hmotnosti při žíhání pro vzorky 1´ – 8´ 2. série

LOI	vzorek	úbytek hmotnosti	hmotnost při 1200 °C [%]	místo odběru vzorku
do 4%	4´	1,609	98,391	0,40 m pod povrchem
	3´	1,832	98,168	0,10 m pod povrchem
	1´	2,972	97,028	sediment na povrchu
do 10%	6´	4,889	95,111	z vody 0,20 pod hladinou
	7´	6,529	94,471	cesta na povrchu
	8´	5,529	93,471	na povrchu - vstupní brána lomu
do 20%	2´	14,368	85,632	0,75 m pod hladinou
	5´	18,218	81,782	z vody 0,30 pod hladinou

Křivky DSC vykazují pro všech osm vzorků také obdobný trend, i když v případě obou viditelných exotermických píků dochází k menším změnám. Vzhled křivek DSC byl téměř lineárně vzrůstající opět pro celou sérii. V rozsahu teplot mezi 300 a 400 °C se vždy objevuje na křivkách exotermní reakce reprezentující proces dekompozice vzorku, jejíž energie se spotřebovala na vyhoření části vzorku; dále v teplotním rozsahu od cca 850 do 1150 °C byla vždy přítomna další exotermní reakce, která znamená proces postupného natavování částic vzorku, případně krystalizaci vzorku. [59, 103]

Jak bylo sděleno v kapitole *4.1.5 Termická SDT analýza*, nelze touto metodou určit, který z těchto dějů probíhá, protože vysokoteplotní analyzátor SDT není schopen z daného teplotní rozsahu rozlišit, zda dochází k jednomu či druhému ději. To musí určit buď výsledky rentgenové analýzy, nebo např. snímky stavu vzorků po termické analýze, apod. U vzorku č. 8´ se vyskytla odlišnost v křivce DSC – při teplotě 1150°C je zde patrná endotermická reakce (viditelná na *Obrázek 4-47)*, jasně znamenající tavící zónu skelné fáze. [102]

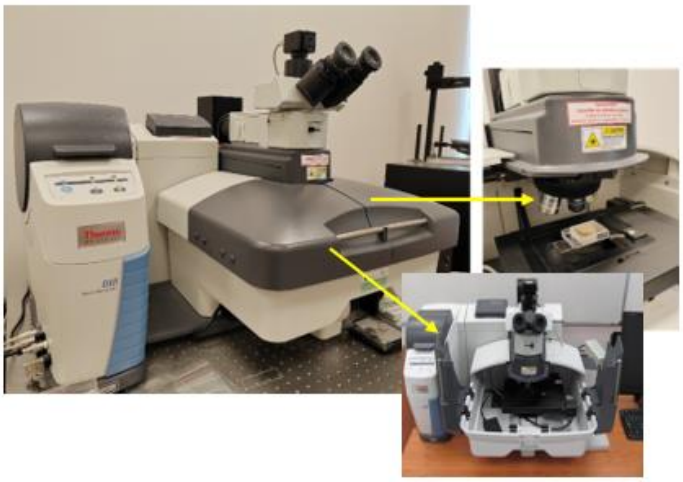
Přínos termických analýz pro analýzu půdních sedimentů tato práce zhodnotí v kapitole *5 Diskuse nad výsledky*.

4.2.6 Ramanova spektroskopická analýza

Ramanova spektrometrie je spektrální analytická metoda a společně s rentgenovou difrakcí dotváří celkový obraz o zastoupení jednotlivých fází v materiálu a to jak krystalických tak v případě Ramanovy spektrometrie i amorfních.

Ramanova spektra byla excitována laserem o vlnové délce λ = 532 nm. Při měření byly nastaveny vhodné podmínky pro získání kvalitních spekter s nízkou hladinou fluorescence. Výkon laseru byl nastaven na hodnotu 5 mW, apertura byla zvolena slit 25 µm, doba expozice byla 1 s, každé spektrum je průměrem ze 100 scanů. Všechna spektra byla měřena na volném rovném povrchu vzorků v rozsahu 50 až 3500 cm^{-1}. Pro zaměření laseru na povrch vzorku je využíván optický mikroskop se zvětšením 10x, 20x, 50x, 100x, který je součástí Ramanova DXR mikroskopu (*Obrázek 4-48*).

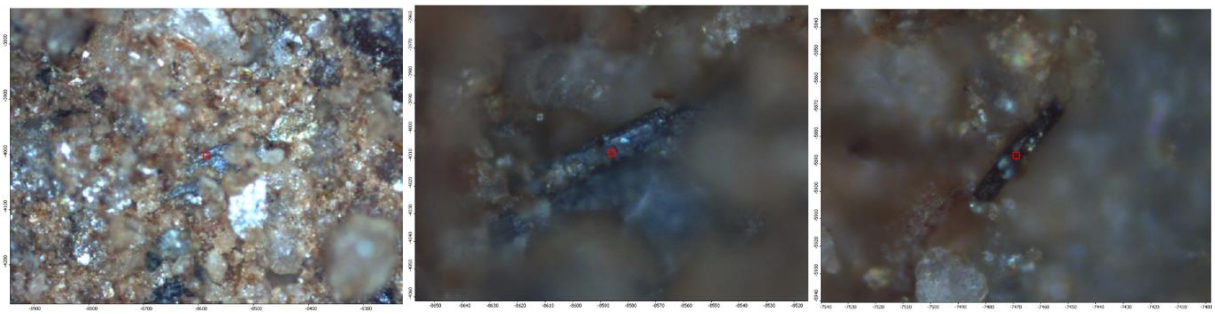
Na každém vzorku bylo měřeno množství spekter z různých míst povrchu, nicméně pro výsledné hodnocení byla vybrána pouze spektra související s tématem této práce. Velikost spotu měřeného místa byla 1,1 µm při zvětšení 50x. Ramanova spektrometrie je tak díky malé měřené oblasti lokální analytická metoda. Tento parametr (velikost spotu) je pro určitý typ vzorků velkou výhodou, tj. pokud lze analyzované oblasti zaměřit excitačním laserem a četnost těchto oblastí ve vzorku je velmi nízká, může Ramanova spektrometrie poskytnout detailnější informace o fázovém složení v porovnání s rtg difrakcí, která na jistý detekční limit, přestože provedení takovéto Ramanovy analýzy je časově velmi náročné. Jindy například pro vzorky obsahující velmi malé sledované oblasti excitačním laserem nezaměřitelné, jejichž četnost je větší, může být Ramanova spektrometrie limitující a vhodnější se může jevit rtg difrakce, která snímá podstatně větší oblast.



Obrázek 4-48: Ramanův DXR mikroskop s excitačním laserem

Cílem práce bylo potvrdit přítomnost azbestových minerálů vhodnými experimentálními metodami. Na vzorkách tak byla provedena Ramanova strukturní analýza. Důraz byl kladen zejména na nalezení a rozlišení azbestových fází od ostatních minerálů obsažených ve vzorku. Ramanova spektrometrie byla provedena na vzorcích 2. série, která byla vybrána k analýze zejména kvůli vzorku 8´, protože jako jediný byl odebrán z vstupního prostoru lomu Mladotice.

Obrazová analýza, jež je jedním z pilířů této práce, byla detailně popsána SEM analýzou. Nicméně při měření na DXR Ramanovo mikroskopu lze snímat i povrch vzorku, který může poskytnout rovněž základní obrazové informace především pro vizuální lokalizaci měřené oblasti. Snímky povrchu byly pořízeny při různých zvětšeních (viz popis obrázků).



Obrázek 4-49: Snímek z DXR mikroskopu: zvětšení 10x (vlevo), 50x (uprostřed), 50x (vpravo)

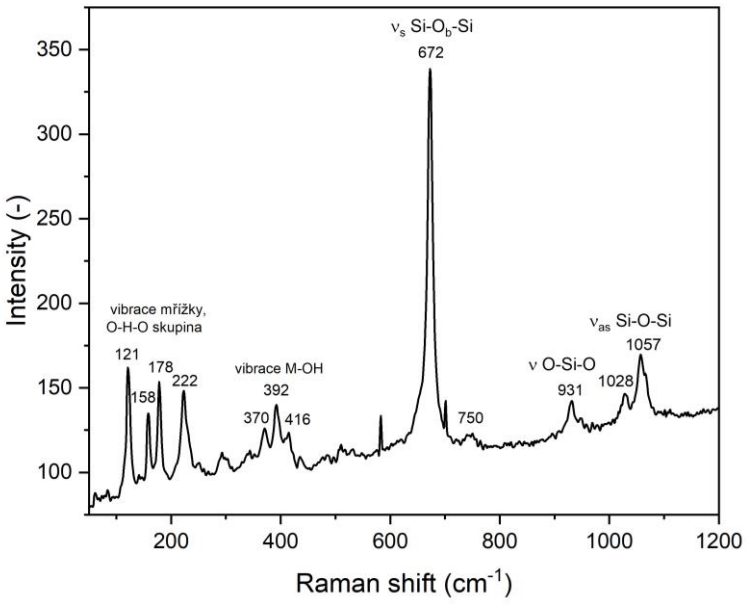
Snímaný povrch analyzovaných vzorků znázorňuje *Obrázek 4-49*. Prvotní měření probíhala ve všech barevných strukturách povrchu. Ramanova spektra, kde byly detekovány formy azbestu, byla především tmavě šedých, šedo-modrých až černých odstínů. [108] Podle tvaru měřených oblastí nelze vždy jednoznačně rozpoznat, zda ve spektru budou potvrzeny azbestové minerály. Například v místě měření na *Obrázku 4-49 vlevo,* byl potvrzen azbest, nicméně v jiné oblasti obdobném „tyčkovitého“ tvaru potvrzen nebyl (*Obrázku 4-49 vpravo*). Oblasti, ve kterých byly detekovány azbestové materiály, byly pod optickým mikroskopem

pozorovány často jako tmavé, většinou zaoblené částice mikrometrické velikosti (*Obrázek 4-49* vlevo, zvětšení 10x).

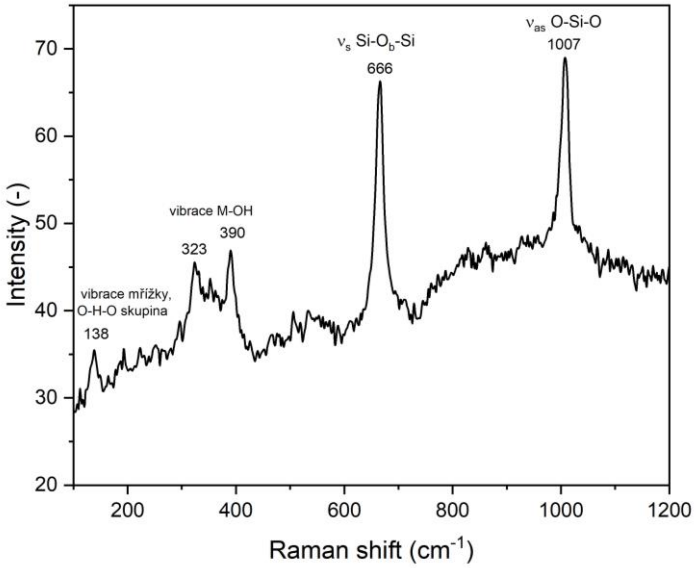
Azbestové materiály jsou z pohledu Ramanovy spektrometrie analyzovatelné ve spektrální oblasti 100 až 1200 cm^{-1}, která je připisovaná vibračním módům trojrozměrné krystalové struktury. Díky velmi podobné základní struktuře obou skupin azbestových materiálů, tj. amfibolů (aktinolit, antofylit aj.) a serpentinů (chyzotil), kterou tvoří 1) tetraedry SiO_4, 2) kationy Mg pro obě skupiny a pro amfiboly dále kationty Fe, Ca nebo Na a 3) skupina $(OH)^-$, obsahují Ramanova spektra obdobné vibrační módy. Nicméně amfiboly mají spektra bohatší na pásy zejména v důsledku dvojitého řetězce SiO_4 tetraedrů a vazby mezi kationty a tetraedrem SiO_4 nebo skupinou $(OH)^-$. U chryzotilu dochází v porovnání s amfiboly k redukci vibračních pásů v důsledku krystalové struktury tvořené pouze tetraedry SiO_4, na kterou je navázána vrstva oktaedrů (kationty Mg, skupina OH^-). [108]

Z velmi lokálního charakteru analýzy Ramanovy spektrometrie nelze zcela jednoznačně tvrdit, že určitý vzorek je tvořen pouze konkrétním typem azbestového minerálu. Ve vzorcích lze pouze najít lokalizovaná místa, kde lze Ramanovo spektrometrií jednoznačně potvrdit přítomnost různých azbestových minerálů. Vybraná Ramanova spektra azbestových minerálů nalezených ve vzorcích 2. série znázorňují *Obrázek 4-50* a *Obrázek 4-51*.

Identifikace azbestových minerálů byla provedena ve spektrálním rozsahu 50 až 1200 cm^{-1} (viz *Obrázek 4-50 až 4-52*). Na *Obrázku 4-50 a 4-52* je vybrané naměřené spektrum aktinolitu a na *Obrázku 4-51* je ukázáno vybrané spektrum antofylitu. V oblasti 1000 až 1100 cm^{-1} se nachází asymetrické strečink vibrace můstků ν_{as} Si-O_b-Si, kde kyslík O_b je vázán ke křemíkům dvou sousedních tetraedrů SiO_4. Pásy kolem 950 až 1000 cm^{-1} jsou přiřazovány asymetrickým strečink vibracím ν_{as} vazeb O-Si-O. V naměřených spektrech odebraných vzorků se v aktinolitu (*Obrázek 4-50)* vyskytovaly dva vibrační módy v polohách 1028 a 1057 cm^{-1}, v antofylitu v poloze 1007 cm^{-1}. A pro oba typy amfibolů lze nalézt slabý pás ν_{as} O-Si-O kolem 930 cm^{-1} . [111, 112]



Obrázek 4-50: Ramanovo spektrum azbestového minerálu – aktinolitu (vzorek 1')



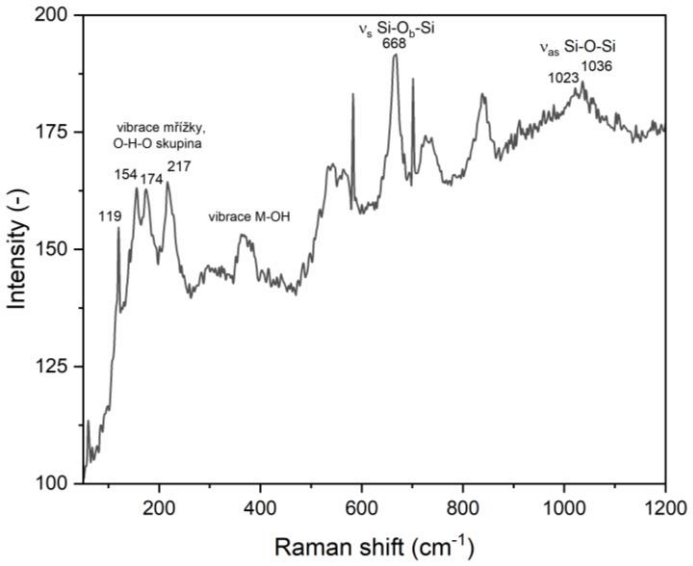
Obrázek 4-51: Ramanovo spektrum azbestového minerálu – antofylitu (vzorek 6´)

Silný vibrační pás v poloze přibližně 670 cm^{-1} připisovaný symetrické strečink vibraci můstků ν_s Si-O_b-Si se vyskytoval jak v aktinolitu, tak v antofylitu. V této oblasti lze nalézt další symetrický strečink mód (vazeb Si-O_b-Si nebo O-Si-O) slabé intenzity v poloze kolem 750 cm^{-1} (v antofylitu patrný jako nesymetrie hlavního silného pásu). [111, 112]

V celé oblasti pod 600 cm^{-1} se nachází řada vibrací zahrnující módy různých kationtů, hydroxylových skupin a mřížkové módy, což způsobuje nepřehlednost této oblasti, překryvy pásů komplikují přiřazení a identifikaci jednotlivých pásů. Nevýrazné pásy v obou typech amfibolů v rozsahu 450 až 600 cm^{-1} jsou připisovány deformačním módům Si_4O_{11}. [111, 112]

Zajímavá je oblast kolem 320 až 420 cm^{-1}, kde se ukazují vibrace různých druhů kationtů vázaných k OH skupinám (M-OH, kde M je Ca, Fe, Mg), což dává prostor pro posouzení navázání daného kationtu v azbestovém materiálu, porovnání navázaného kationtu s teoretickým vzorcem, detailní určení odlišností konkrétních přirozeně se vyskytujících azbestů. V neposlední řadě je v této oblasti značná odlišnost s azbesty ze skupiny serpentinů (chryzotil), kde se v této oblasti vyskytuje silný deformační vibrační mód SiO_4 tetraedru. V naměřeném spektru aktinolitu na (*Obrázek 4-50)* jsou dobře rozlišené tři vibrační módy kationtu a OH skupiny v polohách 370, 392, 416 cm^{-1}, ve spektru antofylitu *Obrázek 4-51* v poloze 323 a 390 cm^{-1}. [109, 110 ,111,112]

V oblasti pod 300 cm^{-1} je v aktinolitu pozorováno větší množství vibračních pásů v polohách 121, 158, 178 a 222 cm^{-1} (*Obrázek 4-50*) v porovnání s antofylitem (*Obrázek 4-51*). Nacházejí se zde zpravidla vibrační módy mřížky a to zpravidla při nižších vlnočtech a kolem 250 cm^{-1} se zde vyskytují vibrace O-H-O skupin (O je nemůstkový kyslíkový atom z SiO_4 tetraedru a H je vodíkový atom ze skupiny OH). [111, 112, 113]



Obrázek 4-52: Ramanovo spektrum azbestového minerálu – aktinolitu (vzorek 8´)

4.2.7 Výsledky analýz 2. série vzorků

Vzorky 2. série byly analyzovány dle *Tabulky 4-9* na straně 78. Metody a kroky měření byly voleny na základě prostudované literatury a na základě výsledků série první.

Skenovací elektronová mikroskopie potvrdila přítomnost vláken, která z morfologického hlediska odpovídala vláknům azbestových minerálů. Dle morfologie byla tato vlákna či jejich segmenty přiřazena k amfibolovým typům azbestových minerálů, protože se jednalo spíše o vlákna hladká, rovná, štěpitelná ostře po své délce a s velmi ostrým zakončením. Analýza pomocí SEM probíhala po vyžíhání, čímž se celý proces významně urychlil a zefektivnil.

Analýza EDS byla i v tomto případě sice velmi cennou a důležitou, ale stále doplňkovou analýzou. Je možné konstatovat, že zastoupení prvků je velmi obdobné i pro tuto sérii a je v něm dokumentován procentuální obsah především křemíku, hořčíku, železa, sodíku a vápníku právě s ohledem na prvkové složení azbestových minerálů.

Rentgenová difrakce identifikovala jednotlivé fáze ve vzorcích a stanovila přesný typ nalezených azbestových minerálů. Na základě naměřených difraktogramů lze říci, že chryzotil ze skupiny serpentinů se vyskytuje ve všech vzorcích této série a dále je potvrzena přítomnost antofylitu ze skupiny amfibolů ve všech vzorcích této série kromě vzorku 6´. Přítomnost azbestových vláken byla tedy pomocí difrakční analýzy potvrzena u všech vzorků dané série.

Termická analýza vzorků druhé série nezaznamenala charakteristické účinky rozkladu azbestových minerálů stejně jako v případě série první. Tepelné reakce a chování jednotlivých azbestů byly „schované“ v naměřených křivkách TG a DSC vzhledem k menšímu množství azbestu ve studovaném materiálu. [59, 88, 102, 103]

Určení azbestových minerálů bylo provedeno ve spektrálním rozsahu 50 až 1200 cm^{-1}. Ve vzorcích byla nalezena lokalizovaná místa, kde nám Ramanovo spektrometrie umožnila jednoznačně identifikovat a potvrdit přítomnost různých azbestových minerálů. Bylo ověřeno, že Ramanova spektroskopie je účinná technika pro přesné rozlišení různých analyzovaných vláknitých minerálů, která v této práci jednoznačně identifikovala ve vzorcích druhé série minerál antofylit a aktinolit. [109, 110 ,111,112, 113]

5 DISKUSE VÝSLEDKŮ

ODBĚR A PŘÍPRAVA

U všech vzorků obou sérií byla zjištěna distribuce velikosti částic daného materiálu. Výsledkem byl četnostní histogram a z něj vycházející distribuční křivka velikosti zrna částice vs. četnost výskytu pod touto hodnotou v %. Pro analýzu byl použit analyzátor distribuce velikosti částic s laserovým rozptylem LA-960V2. Laserová difrakce byla provedena pro zjištění velikosti zrn jednotlivých vzorků a následně opakovaným mletím v achátovém hmoždíři a měřením distribuce velikosti částic byla zajištěna co nejmenší velikost zrna pro provedení rentgenové fázové analýzy. Tato metoda by se mohla brát jako jeden z kroků přípravy vzorků a poskytuje jednu ze základních informací o studovaném vzorku, a to velikost jeho částic.

SEM + EDS

Studium morfologie vláken vzorků byla studována pomocí termoemisního skenovacího mikroskopu Quanta 200 s detektorem EDS. SEM analýza byla v počáteční fázi experimentu použita především pro základní představu struktury vzorků a případné potvrzení přítomnosti vláken, která by z morfologického hlediska odpovídala vláknům azbestových minerálů. V další fázi experimentu pak byla tato analýza použita pro detailní zkoumání nalezených vláken i struktury vzorků jako celků. Jemnozrnná frakce vzorků půd v původním stavu bez vyžíhání i po žíhání byla analyzována a nalezená vlákna byla porovnávána se standardy azbestových typů i s dostupnou literaturou.

Výše uvedené morfologické vyšetřování vzorků první série prokázalo přítomnost vláken, jejichž morfologie odpovídala azbestovým vláknům u všech čtyř vzorků 1. série ve stavu před žíháním i po něm. V prvních třech vzorcích 1. série byla nalezena hladká vlákna se špičatými konci, která odpovídala skupině amfibolů. Ve čtvrtém vzorku 1. série byla nalezena jak hladká vlákna ze skupiny amfibolů, tak zvlněná, pružná vlákna ze skupiny serpentinů, která mají tendenci se shlukovat. Morfologická analýza těchto vzorků byla náročná s ohledem na nízké procento výskytu hledaných vláken ve studovaném sedimentu v celkovém poměru. Provedení SEM analýzy bylo snazší po provedeném žíhání, které bylo provedeno za účelem odstranění organických složek odebraného materiálu.

Dále uvedené morfologické vyšetřování vzorků 2. série prokázalo přítomnost vláken, jejichž morfologie odpovídala azbestovým vláknům u všech osmi vzorků ve stavu před žíháním i po něm. U této série ale morfologické vyšetřování nezaznamenalo vlákna odpovídající vláknům chryzotilu nebo-li serpentinového typu azbestu, ale „pouze“ vlákna hladká, rovná, se špičatými konci (velmi ostrá zakončení), která odpovídala skupině amfibolů.

Dále bylo měřeno lokální prvkové složení vzorků, nalezených vláken a jejich okolí pomocí detektoru EDS. Prvkové složení bylo měřeno u všech vzorků opakovaně a je uvedeno vždy v daných podkapitolách, ale stejně jako naměřené prvkové složení tak i chemické vzorce těchto minerálů jsou vzhledem k výše uvedeným informacím orientační a idealizované. Proto byly výsledky EDS analýzy půdních sedimentů brány v úvahu pouze okrajově a především jako vstupní informace dalších analýz. Identifikace azbestových vláken z přírodních zdrojů

není možná pouze na základě analýzy prvkového složení, právě proto že jejich složení odráží přirozenou rozmanitost, variabilitu a neustálou metamorfózu minerálů. Analýza EDS nás tedy vedla při hrubém rozdělení serpentinů či amfibolů s ohledem na přítomnost některých prvků, které odlišují jednotlivé typy azbestu. Naměřená prvková složení byla i přes to pro nás cenná a nepostradatelná a poskytla nám vstupní informace pro RTG analýzu, která byla díky nim přesněji vyhodnocena.

NIS

Obrazová analýza snímků provedená v programu NIS Elements přinesla cenné informace týkající se přesné délky a šířky nalezených vláken. Hledala se zprvu vlákna, která by splňovala požadavky WHO o velikosti „respirabilních" vláken a téměř všechna nalezená vlákna po proměření velikosti splňovala tyto požadavky. Byla proto označena za „respirabilní" a tudíž vysoce nebezpečná pro lidský organismus.

Z hlediska mineralogie a studování azbestových materiálů bylo ale třeba zohlednit nekonečnou štěpitelnost těchto minerálů, která při sebemenší manipulaci s materiálem obsahujícím azbestová vlákna může způsobit vznik vláken o velikosti, která je schopna dostat se do lidského organismu a zde pak způsobit vážná onemocnění. Proto pro následné zpracování další série vzorků našeho experimentu byl složitý a náročný krok obrazové analýzy v programu NIS Elements vyloučen. Samotné potvrzení přítomnosti těchto vláken (či i větších segmentů zmíněných minerálů) ve vzorcích bude totiž postačovat k faktu, že při zásahu či manipulaci s přírodním nalezištěm (nebo nesprávným zacházením lidmi vytvořenými produkty obsahujícími azbest) těchto minerálů vzniknou díky štěpitelnosti vlákna nebezpečná lidskému organismu.

RTG

Měření pomocí rentgenové difrakční analýzy mělo v experimentu této disertační práce zásadní roli. Analýza byla provedena na práškovém difraktometru Panalytical X´Pert Pro a jako zdroj rentgenového záření byla použita měděná rentgenová lampa s vlnovou délkou $K_{\alpha 1}$ = 0,154 nm. K provedení experimentu bylo použito shodného nastavení difraktometru, aby byla zajištěna objektivita měření a dále vzájemná porovnatelnost dosažených výsledků. Všechny vzorky byly měřeny při běžném atmosférickém tlaku a za pokojové teploty a k měření bylo použito standartní symetrické geometrie s uspořádáním Bragg-Brentano.

Ze záznamu difrakčních čar je patrný výskyt jednotlivých fází ve vzorcích a je zřejmé, že přítomnost azbestových vláken byla pomocí difrakční analýzy potvrzena u všech vzorků obou sérií. Po doplnění výsledků všech analýz můžeme s jistotou říci, že chryzotil ze skupiny serpentinů se vyskytuje v prvním, třetím a čtvrtém vzorku 1. série a ve všech vzorcích 2. série. Jedná se o nejméně nebezpečnou formu azbestu. Dále můžeme říci, že ve všech vzorcích obou sérií kromě vzorku č.6´ je potvrzena přítomnost antofylitu ze skupiny amfibolů a ve čtvrtém vzorku 1. série je potvrzena přítomnost aktinolitu (rovněž ze skupiny amfibolů). Téměř všechna naměřená vlákna ze vzorků před i po žíhání splňovala definici WHO, a byla proto označena jako „respirabilní" a velmi nebezpečná. Byly ale nalezeny i větší části minerálů azbestu, ze kterých je díky štěpitelnosti možné oddělení menších, případně respirabilních částí a vláken. Kromě chryzotilu se jedná o potvrzený výskyt amfibolových typů azbestu, tj. ze zdravotního hlediska podstatně nebezpečnějších typů než je chryzotil.

TG + DSC

Křivky TG mají obdobný průběh pro obě série vzorků (vyjma větší odlišnosti u vzorku 4 z 1. série) a korespondují s průběhem křivek DSC. Je v nich jasně patrný průběh exotermní reakce spojené s úbytkem hmotnosti vzorku, která byla zaznamenána. [100] Při aplikaci TG je nutné si uvědomit, že s její pomocí lze zaznamenat pouze chemické reakce, které jsou doprovázeny úbytkem hmotnosti a i při těchto reakcích nám termogravimetrie samotná řekne jen velmi málo o jejich charakteru, proto je v praxi často kombinována s ostatními analýzami. [96]

Křivky DSC taktéž vykazují podobné trendy, i když v hlavních exotermických jevech v teplotním rozsahu 300-400 °C a v rozsahu 850-1150 °C byly zaznamenány nepatrné rozdíly. [96] U vzorku č. 4 z 1. série je křivka DSC poněkud složitější, v rozmezí teplot 300 až 700°C je patrný intenzivnější průběh dekompozice, jejíž spotřebované teplo je zhruba 10x větší než u ostatních vzorků (což opět souvisí s původem vzorku a jeho kontaminace organickou složkou). Dále je u vzorku č. 4 z 1. série a vzorku č. 8´ z 2. série patrná endotermická reakce na křivkách DSC při teplotě cca 1150 °C, znamenající tavící zónu skelné fáze. [102]

Azbestové minerály jsou přirozeně se vyskytující hydratované křemičitany, rozkládající se a uvolňující vodu zahříváním na vysoké teploty. To vede ke změnám krystalové struktury a tvorbě nových fází. Tepelný rozklad čistých azbestových minerálů je známý a byl popsán v odborné literatuře. [59, 88, 101, 102, 103] Obecně probíhá ve třech fázích. První fáze souvisí se ztrátou adsorbované vody, druhá je spojena s odstraněním strukturních OH skupin ze struktury azbestových minerálů a třetí fáze nastává po dehydroxylaci a je zodpovědná za krystalizaci amorfních materiálů a růst nových fází. [59, 103]

V teplotním rozmezí 60 – 500°C jsou u serpentinů (chryzotil) pozorovány jen menší endotermické reakce ztráty hmotnosti v důsledku dehydroxylace hygroskopické a zeolitové vody. Větší endotermická ztráta hmotnosti mezi 600 – 800°C (v případě chryzotilu) je pak způsobena dehydroxylací chemicky vázané vody, dochází k úplnému rozpadu minerální struktury a vytvoření amorfní směsi oxidu křemičitého a hořčíku, která je nazvaná „serpentinanhydrid“. V tomto rozsahu při 650°C je u chryzotilu strukturální voda zcela odtsraněna a chrysotilový minerál již neexistuje. Exotermní pík pak při teplotě 840°C na křivce DTA bez ztráty hmoty odpovídá krystalizaci dehydroxylované fáze a tvorbě forsteritu Mg_2SiO_4 a exotermní pík při 850°C odpovídá rekrystalizaci dehydroxylové fáze a tvorbě enstatitu $MgSiO_3$. [59]

U amfibolových minerálů je situace odlišná a k reakcím dochází při vyšších teplotách než už serpentinů. Dále na rozdíl od chryzotilového azbestu je v odborné literatuře, která popisuje tepelný rozklad amfibolů, informací mnohem méně. U amfibolů se objevují dva exotermické píky na křivkách DSC cca při 777°C a při cca 1030°C. První exotermický jev souvisí s dehydroxylací amfibolu s tím, že teplota se dle typu amfibolu liší a druhý exotermický pík souvisí se strukturálním rozpadem minerálu (opět se teplota dle typu amfibolu liší). Tento rozpad, k němuž dochází dle typu amfibolu při cca 1100 °C, je doprovázen vznikem nových fází. [59]

Jak již bylo výše řečeno, tepelný rozklad čistých azbestových minerálů je známý a byl popsán v odborné literatuře. Jiná situace ale nastává v případě vícefázového systému

(např. sedimenty půd složené z mnoha identifikovaných fází). V takovém případě není snadné tyto průzkumy pomocí termických analýz provést kvůli jejich složitosti. [103] Lze tedy konstatovat, že výše zmíněné tepelné reakce a chování azbestových minerálů jsou částečně „schované“ v našich křivkách TG a DSC, protože vzhledem k malému množství azbestu ve studovaném materiálu v křivkách DSC nebyly charakteristické účinky rozkladu azbestových minerálů zaznamenány.[59, 88, 102, 103] Vzorky pro tento experiment jsou půdní sedimenty a ne čisté azbestové minerály, ale „směsi“ výše zmíněných a RTG identifikovaných fází. Mimo jiné i z tohoto důvodu je brána tato kombinace termických analýz za dobrou doplňkovou metodu, která může do práce nové informace o tepelném chování studovaného materiálu ale ne vhodnou metodu pro přímou identifikaci azbestových minerálů z půdních sedimentů. Jeví se naopak jako velmi účinná a užitečná při identifikaci a rozlišení azbestů: tremolit – aktinolit, zejména v případě přírodních masivních vzorků, kde jsou tyto dva vzájemně promíseny. Nedávné studie také poukázaly na fakt, že termické analýzy mohou poskytnout cenné informace pro rozlišení azbestu od jiných vláknitých minerálů. [102]

Pro tuto disertační práci neměly termické analýzy výrazný užitek s ohledem na cíl, jímž byla identifikace azbestových minerálů z půdních sedimentů, ale pro další studium těchto minerálů by prospěšná být mohla, především pokud by jednalo o čisté vzorky a jejich vzájemné porovnávání a identifikování. [101, 102]

RAMANOVA SPEKTROMETRIE

Azbestové materiály jsou pomocí Ramanovy spektrometrie velmi dobře analyzovatelné. Díky velmi podobné základní struktuře obou skupin azbestových materiálů obsahují Ramanova spektra sice obdobné vibrační módy, nicméně amfiboly mají spektra oproti serpentinům bohatší na pásy. U serpentinů naopak dochází v porovnání s amfiboly k redukci vibračních pásů v důsledku krystalové struktury tvořené pouze tetraedry SiO_4, na kterou je navázána vrstva oktaedrů. [108] S ohledem na fakt, že přírodní původ fylosilikátů je různorodý a díky tomu mají velmi složitou strukturu, lze konstatovat, že mají tyto minerály i velmi proměnlivé chemické složení. Komplikovaná vrstevnatá struktura fylosilikátů, velké prostory mezi vrstvami a variabilita kationtů i iontových skupin, které mohou vstupovat do prostorů mezi vrstvami, může způsobit značnou složitost Ramanových spekter, ovlivnit polohu jednotlivých píků a značně komplikovat jejich vyhodnocení. S ohledem na výsledky předchozích analýz je patrné malé procento výskytu těchto minerálů ve vzorcích obou sérií, čímž je i analýza Ramanovy spektrometrie značně ovlivněna a ztížena. [108, 109, 110, 114]

Kromě zmíněných komplikací přináší identifikace a charakterizace jílových minerálů pomocí laserové Ramanovy spektrometrie další obtíže. Jedna z nich vyplývá z ultrajemné velikosti vláken (obvykle se za ně považují zrna menší než 2 μm), kdy se intenzita Ramanova signálu výrazně snižuje v důsledku intenzivního rozptylu laserového záření a generovaných Ramanových fotonů na povrchu analyzovaného materiálu. Tím lze konstatovat, že není snadné v daném objemu hledaná vlákna najít. Nicméně výhodou této metody je jednoduchá příprava vzorků. [108, 109, 110, 114]

Metoda je tedy ve výsledku jednoduchá a účinná pro rozlišení všech fází azbestu. [108, 109, 110, 114] Pomocí této metody byly ve vzorcích této disertační práce identifikovány dva typy amfibolových azbestových minerálů, konkrétně se jadnalo o antofylit a aktinolit ve

vzorcích druhé série. Nicméně Ramanovou spektrometrií mebyl potvrzen výskyt chryzotilových vláken, jako tomu bylo v případě rentgenové difrakce. Důvodem je pravděpodobně fakt, že rentgenová analýza je oproti Ramanově spektrometrii technika objemového charakteru.

HODNOCENÍ ZVOLENÝCH METOD A JEJICH KOMBINACÍ

Cílem této práce bylo shrnout alespoň částečně aktuální poznatky týkající se rozsáhlé problematiky výskytu azbestu obecně i v Plzeňském kraji, stanovení vhodné metodiky pro zjišťování přítomnosti azbestu v usazeninách zemin v dané lokalitě na základě experimentálních analýz motivovaných analýzami v jiných státech a přesné určení jednotlivých typů azbestů ze sérií vzorků. Všechny zvolené metody pro tuto disertační práci jsou metody dlouhodobě známé a poměrně dostupné, přičemž pochopitelně záleží na vybavení dané laboratoře.

Tato práce se snažila nalézt vlastní cestu výzkumu a nevychází tedy z geologického studia lokality, z geologických norem, předpisů či zásad pro odběry vzorků ani z norem a článků oboru medicíny či pracovního lékařství, ač i tyto zdroje byly velmi cenným přínosem pro její zpracování. Tato práce se na pojem azbest dívá z pohledu materiálového inženýrství a hledá cestu k snadné, rychlé, efektivní a v neposlední řadě také cenově dostupné analýze půdních sedimentů, u kterých je podezření na výskyt azbestových minerálů.

Nutnost a potřeba zavést některé zahraniční postupy, metodiky či normy a zákony do naší legislativy a zajistit tím nejen osvětu populace, byla velkou motivací. V některých zemích se půdní sedimenty s ohledem na přítomnost NOA řeší již několik let [94, 95, 96], každopádně tato problematika se řeší převážně v návaznosti na určitý kritický stav (např. zvýšený výskyt rakoviny v dané oblasti a podobně). I v případě této práce tomu není nijak a vzniká vlastně na základě podezření. Díky tomu je třeba apelovat na skutečnost, že je třeba činit potřebné kroky mnohem dříve a zmapování výskytu těchto minerálů právě s ohledem na jejich přirozený vznik a výskyt v horninách, zohlednění těžby a jejího dopadu na okolí a populaci je prvním krokem.

Metoda elektronové mikroskopie s detektorem EDS je metoda vhodná pro studium morfologie vláken, které je pro identifikaci respirabilních vláken nepostradatelné. Analýza je s ohledem na neurčité množství azbestových minerálů v objemu vzorku časově poměrně náročná a je třeba ji kombinovat s další experimentální metodou, která na základě fázového složení potvrdí předpoklady ze skenovací mikroskopie o výskytu daného minerálu. Takovou metodou může být a je rentgenová difrakce. Metoda je pro tyto účely velice vhodná, dostupná a spolehlivá. Analýza samotná je časově méně náročná než v případě elektronové mikroskopie, vyhodnocování naměřených dat je ale časově mnohem náročnější a je třeba pracovat nejen s dostupnými databázemi, ale i s prostudovanou literaturou, na základě které je pak možno maximálně eliminovat nejasnosti naměřených dat vzniklých faktem, že v sedimentech půd obsahujících azbest jsou přítomny další fáze, jejichž difrakcí dochází k mnoha překryvům difrakčních maxim sledovaných fází z důvodu velmi podobného prvkového složení jednotlivých fází. Dále tato metoda není schopna uvést, zda minerál má vláknitou morfologii či ne. Proto je velmi výhodná kombinace těchto dvou metod. [59, 61,64]

Metody termických analýz zvolených pro tuto práci nepřinesly zásadní výsledek, a proto je pro analýzu půdních sedimentů s ohledem na přítomnost NOA nedoporučujeme s ohledem na problém analyzování vícefázového systému. V takovém případě není snadné tyto průzkumy pomocí termických analýz provést kvůli jejich složitosti. [103]

Ramanova spektrometrie přinesla do této disertační práce cenné výsledky a bylo ověřeno, že je to metoda vhodná pro identifikaci azbestových minerálů a charakterizaci všech jejích typů. Jednou z variant této analýzy je kombinace Ramanovy spektroskopie a skenovací elektronové mikroskopie spojené v jeden celek. Konfokální „Raman in SEM“ je nová metoda pro analýzy tohoto typu, která vhodně snoubí základní požadavky pro jasnou identifikaci azbestových minerálů a to: stanovení jak tvarových charakteristik sledovaného objektu, tak dostačující množství fyzikálních a chemických charakteristik. Spřažený systém „Raman in SEM“ umožňuje provádět různé analýzy na přesně stejném místě a na stejných vláknech. [108] Vybraný postup analýz pro identifikaci azbestových minerálů z půdních sedimentů je ale třeba volit nejen na základě možností zpracovatele a dané laboratoře, ale především na základě důvodu, proč se výzkum dělá. Jak bylo v této práci ověřeno, jsou metody, jejichž kombinace je ve výsledku stejně průkazná, jen vyhodnocování je pravděpodobně složitější a časově náročnější. Spojení SEM + RTG a SEM + Raman jsou dvě kombinace metod, které se dle uvedených výsledků prokázaly jako metody naprosto vhodné pro podobné mineralogické výzkumy jak z hlediska kvality výsledků, tak z hlediska časové náročnosti a ekonomické dostupnosti.

POHLED MEDICÍNY A CHEMIE…

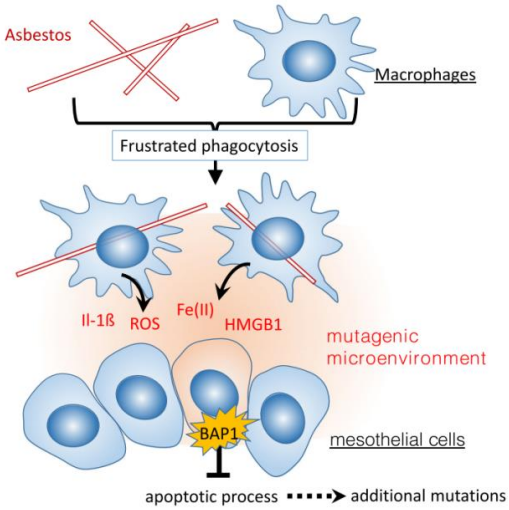
Azbest patří mezi pracovní a environmentální škodliviny. Jeho vlákna mají tendenci se štěpit podél své délky, čímž vznikají vlákna velice malých rozměrů. Jestliže se tato vlákna dostanou do ovzduší, stanou se polétavými. [27] Vzhledem ke své mikroskopické velikosti mohou azbestová vlákna zůstávat ve vzduchu několik dní po jejich uvolnění se ze základní (ať už přírodní nebo člověkem vytvořené) matrice, dokud se nakonec neusadí v půdě či vodách [77]. Prachové azbestové částice mají významný negativní vliv na zdraví člověka, zejména pak na orgány dýchací soustavy. Negativní účinek azbestu na zdraví ovšem spočívá hlavně v mechanickém dráždění vnitřních tkání a zároveň v chemickém působení. Je tedy kombinací dráždivého, chemického i biologického působení na organizmus [3]. Dle světové zdravotnické organizace „World Health Organization“ (dále jen WHO) jsou všechny druhy azbestu klasifikovány jako karcinogenní a jejich vlákna jsou považována za „respirabilní“ a nebezpečná, pokud mají průměr menší než 3 mikrometry, délku větší než 5 mikrometrů a poměr délky k šířce vlákna je větší než 3:1. [15] Žádné množství vdechnutého či požitého azbestu není z hlediska medicíny bezpečné, což znamená, že neexistuje žádná prahová hodnota bezpečné expozice azbestu.

Zdravotní studie sdělují, že dlouhodobá přítomnost azbestových vláken v lidském organizmu způsobuje velmi vážná onemocnění, přičemž prvotními napadenými orgány bývají především plíce, pohrudnice či pobřišnice, v dalších případech pak i srdce, trávicí trakt nebo vaječníky. Vdechování azbestového prachu může mí za následek prosté zaprášení plic, tzv. azbestózu, při které je zdravá plicní tkáň nahrazována vazivem. Toto onemocnění je většinou dlouhodobě bezpříznakové a leckdy je nalezeno zcela náhodně při rentgenovém vyšetření, protože se do vaziva ukládá ve vyšší míře vápník. S azbestózou lze, stejně jako

s hyalinózou pleury (vazivové změny na pohrudnici), žít. Daleko závažnějším onemocněním je ale bronchogenní karcinom plic, což je zhoubné onemocnění, častější u kuřáků než nekuřáků. Další z vážných onemocnění způsobených azbestem je pleurální nebo peritoneální mezoteliom (nádorové onemocnění pohrudnice či pobřišnice). [3,27,79]

Vlákna azbestu mohou být vdechnuta či požita. Toxicita minerálního vlákna úzce souvisí s velikostí a tvarem vlákna a jeho chemickým složením. Tyto faktory ovlivňují, zda vdechovaná vlákna proniknou dýchacími cestami až do alveolárního prostoru a zda stabilita vláken je taková, aby mohla způsobit zvýšení jejich toxicity. V tomto bodě hrají roli především makrofágy, nebo-li buňky přirozené imunity, která hraje velmi důležitou roli v imunitní reakci. Makrofág vzniká přeměnou z monocytů. Ty jsou tvořeny v kostní dřeni z kmenové hemopoetické buňky a jsou vyplavovány do krevního oběhu. Monocyty kolují v krvi asi 8 hodin, poté vstupují do tkání a tam se mění na makrofágy. Tkáňové makrofágy pak vykazují četnou heterogenitu v závislosti na tkáni. Základní funkcí makrofágu je fagocytóza, proces zajišťující pohlcení a zpracování cizích, nefunkčních, mrtvých či nemocných buněk a jiného korpuskulárního materiálu (velikost materiálu nad 100 nanometrů). Jedná se o nejstarší imunitní děj; lze ho nalézt už u nižších živočichů. [79, 80]

Alveolární makrofágy fagocytují částice, jako je prach a mikroorganismy, a odstraňují je z povrchu alveol. Také se pokoušejí odstraňovat azbestová vlákna prostřednictvím fagocytózy. Relativně krátká vlákna se zdají být zcela zapouzdřena a odstraněna fagozomy (membránou ohraničený váček v cytoplasmě, který již obsahuje cizorodou částici pohlcenou buňkou při fagocytóze) z prostoru plic, takže vlákna o délce menší než 5 μm nejsou v plicích zadržována a nezpůsobují tak zde chronický zánět. Naproti tomu delší vlákna jsou nedokonale fagocytována makrofágy, což vede k „frustrované fagocytóze“ (*Obrázek 6-1*) a následně zůstávají v plicích po delší dobu. Dlouhá fagocytovaná azbestová vlákna jsou spojována s karcinogenezí, protože aktivují pyrinovou doménu NOD-like receptorů obsahující 3 (NLRP3) inflamasom a spouštějí produkci zánětlivého interleukinu-1ß (IL-1ß). Poškozené a nekrotické buňky uvolňují zánětlivé proteiny, jako je protein box-1 skupiny s vysokou mobilitou (HMGB1), které vyvolávají akumulaci makrofágů a aktivaci zánětlivého nádoru NLRP3, což vede k zesílení zánětlivé reakce a sekreci tumor nekrotizujícího faktoru-α. Zánětlivé buňky uvolňují reaktivní formy kyslíku (ROS) a reaktivní formy dusíku (RNS), které jsou schopné způsobit poškození DNA. Fagocytovaný azbest v makrofázích tedy způsobuje mutagenní mikroprostředí bohaté na ROS a HMGB1, což zvyšuje mutace v mezoteliálních buňkách. Vzniká chronický zánět s pleiotropním účinek a mající za následek maligní transformaci. Je prokázáno, že ROS zprostředkovává mutagenezi poškození DNA vyvolanou azbestem v hybridních buňkách člověka. [79, 80]



Obrázek 6-1: Model karcinogeneze mezoteliomu v azbestem indukovaném mutagenním mikroprostředí. Fagocytovaný azbest indukuje mutagenní mikroprostředí bohaté na Fe. Mutace BAP1 přispívá k potlačení smrti mezoteliálních buněk a akumulaci dalších mutací spojených s karcinogenezí mezoteliomu. Zkratky: IL-1ß: Interleukin-1ß; ROS: reaktivní formy kyslíku; HMGB1: high mobility group box-1 protein; BAP1: protein asociovaný s BRCA1. [79]

Histologická diagnóza toxicity nemocí způsobených azbestem vyžaduje přítomnost „jádra“ azbestového vlákna potaženého materiály obsahujícími železo. K nekróze makrofágů dochází opakovaně spolu s lysozomální buněčnou smrtí a ferroptóza by mohla vytvořit mutagenní mikroprostředí bohaté na Fe (II). Nadbytek železa se podílí na karcinogenezi mezoteliomu (př. 27% z celkové hmotnosti krokydolitu je Fe, u serpentinů je to 1-3%). Vzhledem k tomu, že alveolární makrofágy se podílejí na přenosu látek do extracelulárního prostoru nebo krve, mohou být makrofágy zodpovědné za přenos azbestových vláken do pleury a dalších částí lidského těla. Z tohoto důvodu může azbest způsobovat i vážná onemocnění v dalších orgánech, jako na příklad v trávicím traktu, vaječnících, apod. [79, 80]

6 PŘÍNOS PRÁCE

6.1 Přínos pro teoretické poznání

Jak bylo řečeno, výskyt azbestových minerálů v běžných horninách představuje nový a závažný problém, se kterým v naší zemi nejsou dostatečné zkušenosti. Neexistuje žádný závazný legislativní dokument, který by zcela jasně a konkrétně specifikoval, jakým způsobem s takovými horninami, jejich segmenty a vzorky zacházet a jak je kvalitně analyzovat tak, aby hodnota zjištěných informací byla co možná největší. Teoretickým přínosem této disertační práce je tedy skutečnost, že byl vytvořen metodický postup toho, jak vzorky sedimentů půd s ohledem na možnou přítomnost azbestových minerálů odebírat, analyzovat i vyhodnocovat, jaké kroky jsou či nejsou ku prospěchu a jaké kroky mohou negativně ovlivnit výsledek. Nutno podotknout, že publikací na toto téma je velmi málo, zvláště pak v ČR, kde je zmíněná problematika mizivě řešena. Zahraniční výzkumy [94, 95, 96] komentují převážně a pouze finální výstupy a ne dílčí kroky odběru, přípravy, zpracování a analyzování vzorků.

6.2 Přínos pro praxi

Dopad výskytu azbestu na lidské zdraví je dobře znám a léta řešen a komentován. Prahová hodnota expozice azbestu nelze z hlediska medicíny stanovit, stejně jako nelze zcela s určitostí tvrdit, že pouze vlákna splňující podmínky WHO (s ohledem na velikost vláken a jejich respirabilnost) jsou pro člověka nebezpečná. Zdravotní závadnost vláken kratších jak 5 mikrometrů není tedy vůbec vyloučena. Kontaminace volného ovzduší azbestovými vlákny a jejich následné přenesení do půd a vod představuje v současné době vážné zdravotní riziko, které bylo doposud velmi málo zkoumáno, tím méně regulováno.

V mnoha oblastech světa byla jako dominantní riziková cesta možné expozice azbestu pro člověka stanovena oblast narušení stavebních materiálů obsahujících azbest. Značné nebezpečí způsobuje ale také geologicky se vyskytující azbest spolu s dalšími karcinogenními minerálními vlákny. Expozice životního prostředí nebo uvolňování prachu během zemních prací v oblastech s geologicky se vyskytujícím azbestem nebo podobnými minerály byly prozkoumány méně nebo vůbec a lze tedy říci, že v důsledku toho je v současnosti zavedeno málo strategií řízení a regulace. Prozkoumání oblastí v blízkosti obydlených míst, které na základě geologických studií mohou obsahovat minerály azbestiformního i neazbestiformního typu, je tedy na místě a nutné. Standardizované analytické metody, které by poskytly údaje o postupu při odběru těchto půd a vod pro analýzy, o jednotném a konkrétním postupu při přípravě a zpracování těchto vzorků a o analýzách těchto vzorků vedoucích k informaci o přítomnosti karcinogenních minerálů v dané lokalitě, doposud ale chyběly. [75, 76]

Praktický přínos této disertační práce spočívá tedy především v tom, že byl stanovený postup kroků pro jednotlivé analýzy či jejich kombinace aplikován, následně vyhodnocen a ověřen. Na základě provedených měření byl shledán jako plně funkční, vyhovující ale především efektivní a cenově dostupný pro zmíněnou analýzu půdních sedimentů (s ohledem na potencionální přítomnost azbestových minerálů). Těch bude jistě s ohledem na aktuálnost a závažnost problematiky kontaminace volného ovzduší azbestovými vlákny a tím vzniklý sekundární zdroj azbestu - půdy, jejich sedimenty a vody - přibývat.

7 DALŠÍ NÁVRH VÝZKUMU V DANÉ OBLASTI

7.1 NORMA ČI DOPORUČENÝ POSTUP?

Výskyt azbestových minerálů v poměrně běžných horninách představuje nový, složitý problém, se kterým v České Republice nejsou dostatečné zkušenosti. Řešení problému je především na straně státní správy a provozovatelů kamenolomů, také ale však na straně příslušných odborníků z oboru geologie, medicíny, materiálového inženýrství, životního prostředí a dalších. [99] V případě hornin a drceného kameniva s obsahem tzv. přirozeně se vyskytujících azbestů (NOA) neexistuje ani na evropské, ani na české úrovni žádný legislativní dokument, který by jejich stavební či jiné technické použití zakazoval, či vůbec nějak řešil geologické mapování těchto hornin a jejich vhodné zacházení a manipulaci s ohledem na dopad na člověka. [97]

V České republice tedy doposud neexistuje jednoznačná právní ani metodická podpora, zabývající se problematikou analýzy a vyhodnocení přítomnosti NOA v půdách, ve skalních horninách a v drceném kamenivu, které je z těchto hornin vyráběno a používáno pro stavební účely. V literatuře je popisováno a diskutováno, v laboratorní praxi je pak používáno několik různých analytických metod, které lze aplikovat pro studium NOA. Tyto metody se ale navzájem odlišují a to nejen svojí fyzikální povahou, rozlišovací schopností a možností získání doprovodných informací. Proto je i jejich vypovídací schopnost různá a často nesouměřitelná. [97,98, 99]

Dle některých zdrojů se na území ČR nenachází žádná významná naleziště azbestu, umožňující průmyslové dobývání. Azbestové minerály, ať už ve formě chryzotilu nebo tzv. amfibolového azbestu, jsou ale často vázány na vyvřelé nebo metamorfované horniny bazického (obsah SiO_2 mezi 52 až 44 %) a ultrabazického (obsah SiO_2 méně než 44 %) chemismu. Z petrografického hlediska jsou tyto horniny v podmínkách České republiky nejčastěji reprezentovány spility, zelenými břidlicemi, amfibolity a serpentiny (hadci). Geologická tělesa hornin s možným obsahem azbestu jsou údajně soustředěna především ve středních, západních a jižních Čechách, na západní a jižní Moravě a v podhůří Krkonoš, Orlických hor a Jeseníků. V těchto horninách je v současnosti situováno zhruba 25 činných lomů, těžících a vyrábějících drcené kamenivo pro stavební účely, což představuje přibližně 10 % z počtu všech momentálně činných lomů na stavební kámen v celé České republice [97].

Jak bylo řečeno v úvodu této disertační práce, cílem práce nebylo zabývat se něčím, co doposud nebylo zkoumáno a analyzováno. Cílem bylo snažit se přispět novými poznatky a výsledky do řešení celosvětového problému zvaného azbest, stanovení metodiky a ověření postupů při zjišťování přítomnosti azbestových sloučenin v usazeninách zemin. V průběhu tvorby této práce byla studována celá řada zdrojů týkající se tímto tématem, z nichž mnohé byly inspirací.

Jak ale pokračovat dál? Je skutečně na místě podpora tvorby normy pro vhodný postup při zpracování vzorků potencionálně obsahujících azbestové minerály? V tuto chvíli a po několikaletém studování problematiky azbest se přikláním k neprosazování tvorby normy jako takové, ale přikláním se k tomu, aby byl komplexně problém přirozeně se vyskytujícího azbestu veřejně řešen a nadále studován, aby byla podporována mezioborová spolupráce a aby na základě analýz, zkušeností, výsledků jednotlivých týmů byly jejich výsledné poznatky zaznamenávány a zveřejňovány a bylo s nimi nadále pracováno s ohledem na skutečnost,

že azbest je karcinogenní látka škodící lidskému organismu. Není možné ani vhodné nařizovat jednotlivým týmům či laboratořím jednotný postup, protože každá laboratoř má jiné vybavení a možnosti, každý odborník má jiné znalosti a zkušenosti a smysl a účel analýz nebývá jednotný. Tvorba metodických postupů je dle mého názoru správná cesta a domnívám se, že je třeba zaměřit svou pozornost na detaily těchto procesů a zpracování jednotlivých kroků, na odhalení úskalí dílčích postupů a jasné zaznamenání vhodnosti některých metod pro různé typy odebíraných vzorků.

Italské výzkumy jsou pro mě velkou inspirací a jejich snaha o vysvětlení vysokého procenta onkologických onemocnění v určitých oblastech země je příkladná. S ohledem na podobnou situaci na Plzeňsku právě s přihlédnutím k onkologickým statistikám a neznámou příčinu [105], na dlouholeté výzkumy vznosu v Plzni a jejím okolí s ohledem na aktivní okolní lomy a těžbu kamene a na fakt [106], že přirozeně se vyskytující azbest může mít na celou situaci značný vliv, jsem pro další studování azbestových minerálů, jsem pro to, aby se šířila osvěta a prováděla veřejná kampaň týkající se problematiky NOA a aby byl naší zemí podporován výzkum, který by vedl k nalezení řešení, jak s touto problematikou dále zacházet, jaká opatření zavést do reality a běžných pracovních úkonů tak, aby lidský organismus nebyl vystavován tak obsáhlému nebezpečí zvanému AZBEST.

8 ZÁVĚR

Dopad výskytu azbestu na lidské zdraví je velmi dobře znám. Prahová hodnota expozice azbestu nelze s hlediska medicíny stanovit, protože stačí i jediné vlákno "správné" velikosti a složení k tomu, aby způsobilo vážné onemocnění. V počáteční fázi výzkumu se hledala ve vzorcích vlákna, která by splňovala podmínky WHO s ohledem na velikost vláken a jejich respirabilnost, tzn. vlákna o šířce menší než 3 mikrometry, delší než 5 mikrometrů a poměru délky ku šířce menšímu než 3:1. Došlo se ale k závěru, že tento krok je nepotřebný s ohledem na nekonečnou štěpitelnost těchto minerálů a ve výsledku známý přesný typ nalezeného azbestu. Štěpení těchto materiálů závisí na přírodních vlivech, mechanickému namáhaní, zásahu člověka, apod.

Dříve se vlákna kratší jak 5 mikrometrů v souladu s normou nezapočítávala a nepovažovala se za kritická. Jejich zdravotní závadnost není ovšem vyloučena, naopak probíhají značné studie a výzkumy právě o možnosti jejich rizikovosti s ohledem na chemické složení. Zdroj kontaminace volného ovzduší azbestovými vlákny a to především aktinolitu v Plzeňském kraji je jednoznačně prokázán a oficiálně potvrzen již mnoho let. I z toho důvodu je zapotřebí další podrobné zkoumání Plzně i jejího okolí z důvodu značného ekologického znečištění azbestem prokázaným v ovzduší a nyní již v půdních sedimentech, které je třeba objasnit a nadále zkoumat pro dosažení kvalitnějších a objektivnějších výsledků i závěrů, ke kterým jsou postupně zváni další specialisté z oboru lékařství a geologie.

Přestože přítomnost azbestu v půdě a vodě může také představovat vážné zdravotní riziko, byla tato přítomnost azbestových minerálů v minulosti málo zkoumána a regulována. Patogenitu azbestových minerálů ovlivňuje několik faktorů, z nichž nejdůležitějšími jsou morfologie a chemické složení vlákna. Vlákna delší než 10 mikrometrů nemohou být zcela pohlcena makrofágy, a proto je délka vláken stále považována za hlavní (i když ne jedinou) příčinu nepříznivých biologických účinků. [75, 76]

Narušení stavebních materiálů obsahujících azbest (často prostřednictvím renovace, demolice nebo rekultivace) bylo v mnoha oblastech světa identifikováno jako dominantní riziková cesta možné expozice azbestu pro člověka. Je třeba ale zdůraznit i značné nebezpečí způsobené geologicky se vyskytujícím azbestem spolu s dalšími karcinogenními minerálními vlákny. Expozice životního prostředí nebo uvolňování prachu během zemních prací v oblastech s geologicky se vyskytujícím azbestem nebo podobnými minerály byly prozkoumány méně; v důsledku toho je v současnosti zavedeno málo strategií řízení. [75, 76]

Zvýšený rozvoj měst může narušit výchozy hornin obsahujících azbest nebo půdu obsahující tyto a další typy karcinogenních minerálů, což vede k většímu počtu případů expozice, a je proto důležité zavedení bezpečných protokolů pro identifikaci, těžbu, přepravu a likvidaci nebezpečné zeminy kontaminované minerálními vlákny. Měly by tedy být prozkoumány všechny oblasti v blízkosti obydlených míst, které na základě geologických studií mohou obsahovat minerály azbestiformního i neazbestiformního typu, aby bylo možné kvantifikovat riziko, které představuje, a v případě potřeby stanovit omezení a postupy na ochranu stavebních dělníků i široké veřejnosti před expozicí. [75, 76]

Horniny a půdy přirozeně obsahující azbest jsou tedy také zdroji vláken ve vzduchu. Koncentrace v prostředí se mohou výrazně lišit v důsledku lidských činností, využíváním půdy a přírodních faktorů. Sekundární zdroje azbestu, jako jsou půdy a vody s přírodní nebo antropickou kontaminací, mohou díky tomu a za určitých podmínek (tj. těžba půdy, reprofilace svahů, ražení tunelů, stavební činnosti,…) uvolňovat značné množství vláken do vzduchu. Tyto sekundární zdroje azbestových vláken byly a jsou velmi málo studovány a je zapotřebí tuto situaci změnit. Vývoj technik pro odběr, detekci i kvantifikaci azbestu v půdě je důležitý pro hodnocení lokalit, u kterých existuje podezření nebo potvrzení kontaminace. Chybí ale standardizované analytické metody, které by poskytly údaje o postupu při odběru těchto půd a vod pro analýzy, o jednotném a konkrétním postupu při přípravě a zpracování těchto vzorků a o analýzách těchto vzorků vedoucích k informaci o přítomnosti karcinogenních minerálů v dané lokalitě. [75, 76]

V této práci jsme studovali vzorky získané z jedné lokality Plzeňského kraje, ve které je podezření na přítomnost azbestu z důvodu zvýšeného výskytu rakoviny u místního obyvatelstva. Vzorky byly morfologicky vyšetřovány a porovnávány se standardy, analyzovány nejen pomocí elektronového mikroskopu a rentgenové difrakční analýzy. Tento postup nám pomohl potvrdit přítomnost několika typů azbestu v regionu vyskytující se v sedimentech půd. Přítomnost azbestových vláken byla potvrzena ve všech vzorcích a naměřená vlákna ze vzorků po žíhání splňovala definici WHO, a proto byla označena za respirabilní. Hlavním závěrem je, že azbest nalezený ve vzorcích pro tuto práci je nebezpečný pro lidský organismus a může mít za následek zvýšené procento rakoviny v dané oblasti. Je důležité s těmito informacemi dále pracovat a objasnit výskyt těchto vláken v regionu. Zároveň je nutné zvýšit počet analyzovaných vzorků pro přesnější statistiky a hodnotnější výsledky. Je také třeba nadále hledat a stanovit jedinečný postup zpracování vzorků půd a jejich analýz pro snadnou a přesnou identifikaci azbestových typů bez přímého ohrožení laboratorních pracovníků, který ve výsledku dopomůže k důkladnému geologickému mapingu ve spolupráci s dalšími specialisty. Z dřívějších studií [77] vyplývá, že zdroj kontaminace ovzduší i půd azbestovými vlákny aktinolitu je prokázána a oficiálně potvrzena, jelikož se na Plzeňsku vyskytuje v proterozoických metamorfovaných alterovaných bazaltech (tradičně nazývaných „spility“). Je tedy na místě podpořit další zkoumání a mapování toho, v jak velké oblasti se vyskytují námi potvrzené minerály: chryzotil, antofylit i aktinolit a jakým způsobem tato zjištění zakomponovat do globálního problému zvaného Azbest a jeho vliv na zdraví obyvatel.

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. J. Škvarla, L. Kozáková, M. Sisol a F. Zeleňák: *Detekcia azbestových vlákien vo vybraných stavebných materiáloch*, Acta Montanistica Slovaca, Ročník 14, číslo 1, 28-32, 2009
2. F. Skácel, Z. Guschlová a V. Tekáč: *Azbestová a minerální vlákna ve vnitřním ovzduší*, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší VŠCHT v Praze, Chemické listy 106, 961-970, 2012
3. A. Lajčíková, M. Hornychová: *Azbest v ovzduší a legislativní zajištění ochrany zdraví*, Státní zdravotní ústav Praha, 55(3), 99-101, 2010
4. National Asbestos Helpline, *Type of asbestos*, [online – cit. 2021-05-12], dostupné z: www.nationalasbestos.co.uk/types-of-asbestos/
5. Novinky.cz, *Mladá žena onemocněla vzácnou formou rakoviny, viníkem je azbest*, [online – cit. 2021-05-17], dostupné z: https://www.novinky.cz/zena/zdravi/clanek/mlada-zena-onemocnela-vzacnou-formou-rakoviny-vinikem-je-azbest-40049869
6. Oracle Asbestos, *The history of asbestos*, [online – cit. 2021-10-21], dostupné z: https://www.oracleasbestos.com/what-is-asbestos/history-of-asbestos/
7. M. Hurbánková, *Azbestová expozícia – minulost a súčasnosť*, [online – cit. 2021-12-05], Ústav preventívnej a klinickej medicíny , dostupné z: www.enviromagazin.sk/enviro1_3/azbest22.html
8. M. Novák: *Mineralogický systém*, prezentace [online – cit. 2021-12-06], Masarykova univerzita, dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/podzim2011/G1061/Minera-I-system3a.pdf
9. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe: *Anorganická chemie*, ISBN 978-80-7080-872-6
10. International agency for research on cancer: *Arsenic, metals, fibres and dusts*, Volume 100 C, A review of humanic carcinogens, the views and expert opinions of an IARC working group on the evaluation of carcinogenic risk to humans, which met in Lyon, 17-24, March 2009, [online – cit. 2021-11-15], Lyon, France – 2012, dostupné z: https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/06/mono100C.pdf
11. V. Vávra, Z. Losos, *Strukturní krystalografie - Inosilikáty*, Multimediální studijní texty z mineralogie, kap. 7.12, Projekt FRVŠ č. 814/2006
12. J. Senčík, J. Marek: *Azbest a jak na něj*, Seminář, JOSRA 1-2 – roč.5, 2012
13. E. Belluso, A. Cavallo and D. Halterman, *Crystal habit of mineral fibres* , EMU Notes in Mineralogy, Vol. 18 (2017), Chapter 3, 65–110
14. VESTBYGG, *Asbest sanering*, [online – cit. 2021-7-28], dostupné z: https://hoedesign.wixsite.com/vestbygg/aspestsanering
15. U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR U.S. GEOLOGICAL SURVEY *Asbestos: Geology, Mineralogy, Mining, and Uses by Robert L. Virta1*, Open-File Report 02-149
16. United states environmental protection agency: *Test method, Method of the determination of asbestos in Bulk building materials*, July 1993, EPA/600/R-93/116
17. B. E. Tylee, L. S. T. Davies, J. Addison: *Asbestos reference standards - made available for analysts*, Health and Safety Laboratory, U.K,; Institute Of Occupational Medicine, Edinburgh, U.K.; and Addison Consultancy, Edinburgh, U.K.;

18. OSHA, Occupational safety and health administration, U.S.Department of labor, *Asbestos*, [online – cit. 2021-09-08], dostupné z: http://www.osha.gov, (800)321-OSHA (6742)
19. USGS, *Minerals Yearbook,* August 2012 [online – cit. 2021-2-22]. dostupné z: https://www.usgs.gov/centers/nmic/asbestos-statistics-and-information
20. Wikipedie, *Estatit*, [online – cit. 2021-03-12], dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Enstatit
21. M. Křečková, *Kinetika heterogenních procesů v technologii silikátů - dehydroxylace a rozpouštění jílových minerálů*, Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Centrum materiálového výzkumu. Vedoucí práce Jaromír Havlica.
22. Alberta asbestos abatement manual, [online – cit. – 2021-11-16], dostupné z: https://www.alberta.ca/alberta-asbestos-abatement-manual.aspx
23. Agency for toxic substances and disease registry: *Asbestos*, Division of Toxicology ToxFAQs. 2001, 1332-21-4, September 2001
24. A. Soukup: *Odstraňování azbestu ne vždy probíhá podle zákona*, TZB Haustechnik 1/2018
25. Státní zdravotní ústav, Národní referenční laboratoř pro hygienu půdy a odpadů: *Nakládání s odpady obsahujícími azbest*, [online – cit. 2022-01-23], dostupné z: http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/puda/legislativa_odpady/odpady_azbest.pdf
26. P. Havelka, *Azbest jako hrozba*, [online – cit. 2021-06-19], Česká asociace odpadového hospodářství, dostupné z: http://caoh.cz
27. E. Janeček, *Azbest ve stavbách*, [online – cit. 2021-11-13], DEK - Akreditovaná zkušební laboratoř, dostupné z: https://atelier-dek.cz/docs/atelier_dek_cz/publikace/DEKTIME/dektime-2012-02.pdf
28. M. Klán, P. Pokorná, D. Havlíček, O. Vik, M. Racek, J. Plocek aj. Hovorka: *New comprehensive approach for airborne asbestos charakterisation and monitoring*, Environmental science and pollution research, Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018, July 2018
29. R.Medlín; *Využití elektronové mikroskopie pro zkoumání multivrstevných materiálových struktur v podmínkách intenzivních zdrojů tepla*; Plzeň 2015; disertační práce, Západočeská univerzita v Plzni, Vedoucí práce: RNDr. P. Šutta
30. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). Scanning Microscopy for Nanotechnology, 1–40,
31. P. Šutta: *Využití spektroskopie ve fyzice pevných látek*, Plzeň 2014
32. J. Reichl, M. Všetička, *Interakce elektronů se vzorkem, Encyklopedie fyziky*, [online – cit. 2022-02-02], dostupné z: http://fyzika.jreichl.com/main.article/pdf/1678-interakce-elektronu-se-vzorkem
33. D. Jandová: *Experimentální metody studia materiálů*, přednášky Západočeská univerzita v Plzni, Katedra materiálů a strojírenské metalurgie, Plzeň 2021
34. M. Vaněrka, L. Vyhnánek: *W.C. Röntgen*, 1. vydání. Praha: Horizont, 1989. ISBN 80–7012–024–X
35. XOS, *X-Ray Diffraction (XRD)*, [online – cit. 2021-7-15], dostupné z: https://www.xos.com/XRD

36. J. Kusala, *RTG záření*, [online – cit. 2021-10-19], dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/miniencyklopedie/6_miniencyklopedie_rtg_zareni/cs/index.html#2105ff1f4, ISBN 978-80-87851-15-9
37. I. Kraus, *Úvod do strukturní rentgenografie*, Praha 1985, Academia, ISBN 21-014-85
38. J. Leichmann, F. Jelínek, *Katodová luminiscence*, Petrologie, V142-147 2005
39. V. Ullmann, *Jaderná fyzika a Fyzika ionizujícího záření*, MatFyz UK, [online – cit. 2022-01-23], dostupné z: https://astronuklfyzika.cz/Fyzika-NuklMed.htm
40. Radiology Key, *Basic Radiation Protection and* Radiobiology, [online – cit. 2021-08-09], dostupné z: https://radiologykey.com/basic-radiation-protection-and-radiobiology-2/
41. B. Kratochvíl, M. Hušák, J. Brynda, J. Sedláček: *Co nabízí současná rtg strukturní analýza?*, Chemické Listy 102, 889−901 (2008)
42. Struktura nanomateriálů, Rentgenová difrakce, [online – cit. 2021-04-16], dostupné z: https://docplayer.cz/21604959-Struktura-nanomaterialu-rentgenova-difrakce.html
43. U.S. Department of Health and Human Service, *Toxicological profile for asbestos*, [online – cit. 2021-11-30], Public Health Service, dostupné z: https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp61.pdf
44. Základní pojmy kvantové fyziky, fotoelektrický jev, [online – cit. 2021-05-26], dostupné z: https://www.spszengrova.cz/wp-content/uploads/2020/04/FYZ_4_Fotoelektricky_jev_JUT.pdf
45. Patrik Kania: *Infračervená spektrometrie*, VŠCHT - přednáška, Praha 2001
46. J. M. Thompson, *Infrared soectroscopy*, [online – cit. 2021-07-09], dostupné z: https://pdf.zlibcdn.com/dtoken/8740dc117c142a993106fd7cfcc8840d/Infrared_Spectroscopy_by_James_M._Thompson)_3496487_(z-lib.org).pdf
47. Úvod do distribuovaných optovláknových systémů založených na Ramanově jevu pro měření teploty, [online - cit. 2021-02-09], dostupné z: http://access.feld.cvut.cz/view.php?nazevclanku=uvod-do-distribuovanych-optovlaknovychsystemu-zalozenych-na-ramanove-jevu-pro-mereni-teploty&cisloclanku=2010030001
48. M. Dado, I. Turek, J. Štelina, L. Bitterer, S. Turek, E. Grolmus a P. Stibor, *Kapitoly z optiky: pre technikov,* Žilina: Žilinská univerzita v Žiline, 1998, 348 s. ISBN 80-7100-390-5.
49. Nekomunikační aplikace optických vláken, [online - cit. 2021-02-09], Vysoká škola báňská – TU Ostrava, dostupné z: http://optice.vsb.cz/images/optice/predmety/NAOV/NAOV_skripta.pdf.
50. Klouda: *Moderní analytické metody*, Ostrava 2003, ISBN: 80-86369-07-2
51. MesotheliomaHub, *The history of Asbestos*, [online – cit. 2022-02-01], dostupné z: https://www.mesotheliomahub.com/mesothelioma/asbestos/history-of-asbestos/
52. R. L. Clark and C. O. Ruud: *Transmission electron microscopy standards for asbestos*, Denver research institute, University of Denver, U.S.A., Manuscript received January 30, 1974
53. O.C. Wells: *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill, New York (1974)
54. E. V. Špolskij: *Atomová fysika*, Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1952
55. M.Kužvart, Z. Weiss, *Jílové materiály, jejich nanostruktura a využití*, Praha červen 2005, ISBN 80-246-0868-5

56. K.Macek, F.Hnilica, V. Starý, *Experimentální metody v materiálovém inženýrství*, Praha leden 2008, ISBN 978-80-01-03934-2
57. Pion, *Vlnové délky záření*, [online – cit. 2021-9-29], dostupné z: http://www.pion.cz/cs/clanek/jedinecna-technologie
58. Z. Procházková, *Využití UV/VIS a IR spektrometrie v analýze potravin,* [online – cit. 2021-11-30], dostupné z: https://docplayer.cz/564707-vyuziti-uv-vis-a-ir-spektrometrie-v-analyze-potravin.html
59. Kusiorowski, R., Zaremba, T., Piotrowski, J., & Adamek, J. (2012). Thermal decomposition of different types of asbestos. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 109(2), 693–704
60. COD, Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymer, Including data and software from CrystalEye, developed by Nick Day at the department of Chemistry, the University of Cambridge under supervision of Peter Murray-Rust, dostupné z: http://www.crystallography.net/cod/
61. Databáze PDF-2 2021, ICDD, International centre for diffraction data
62. USGS science for a changing world, Denver Microbeam Laboratory, UICC Asbestos Chrysotile A standard, [on-line – cit 2022-11-12], dostupné z: https://www.usgs.gov/media/images/uicc-asbestos-chrysotile-a-standard
63. USGS science for a changing world, Denver Microbeam Laboratory, UICC Asbestos Crocidolite standard, [on-line – cit 2022-11-12], dostupné z: https://www.usgs.gov/media/images/uicc-asbestos-crocidolite-standard
64. David Havlíček, Identifikace a stanovení azbestových minerálů v různých materiálech rentgenovou difrakcí, Materials Structure, vol. 6, number 1, (1999)
65. Mamedov, K.S., Belov, N.V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 107, 463, (1956)
66. Warren, B., Modell, D., Zeitschrift fur Kristallographie, 75, 161-179, (1930)
67. Nishi, F., Takeuchi, Y., Maki, I., Z. Kristallogr., 172, 297, (1985)
68. Warren, B E, Bragg, W L, Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1997), 76, 201-210, (1931)
69. Hubert, Y. et al., C. R. Seances Acad. Sci., Ser. D, 282, 405, (1976)
70. Tribaudino, M., Artoni, A., Mavris, C., Bersani, D., Lottici, P.P., Belletti, D., American Mineralogist, 93, 88-94, (2008)
71. Brindley, G., Penn State Univ., University Park, PA, USA., ICDD Grant-in-Aid
72. Baldock et al., J. Appl. Crystallogr., 3, 188, (1997)
73. Birch, W., Pring, A., Reller, A., Schmalle, H., Am. Mineral., 78, 827, (1993)
74. Keller, L., Arizona State University, Tempe, Arizona, USA., ICDD Grant-in-Aid, (1988)
75. Berry TA, Belluso E, Vigliaturo R, Gieré R, Emmett EA, Testa JR, Steinhorn G, Wallis SL. Asbestos and Other Hazardous Fibrous Minerals: Potential Exposure Pathways and Associated Health Risks. Int J Environ Res Public Health. 2022 Mar 29;19(7):4031.
76. S. Malinconico, F. Paglietti, S. Serranti, G. Bonifazi, I. Lonigro, Asbestos in soil and water: a review of analytical techniques and methods, Journal of hazardous materails Volume 436, 2022, 129083,
77. M. Klán, D. Havlíček a J. Plocek: Asbestos - fibrous particles of mineral actinolite in ambient air of the Pilsen district. *Ochrana ovzduší*. 2013, roč. 25, č. 4, s. 24-27. ISSN 1211-0337.

78. Baron Budd – News, What is asbestos and why is it dangerous?, march 2020, [on-line – cit: 2021-30-01], dostupné z: www.baronandbudd.com/news/what -is-asbestos-why-is-it-dangerous/
79. Kuroda, A. Recent progress and perspectives on the mechanisms underlying Asbestos toxicity. *Genes and Environ* **43**, 46 (2021).
80. Xu A, Wu LJ, Santella RM, Hei TK. Role of oxyradicals in mutagenicity and DNA damage induced by crocidolite asbestos in mammalian cells. Cancer Res. 1999 Dec 1;59(23):5922-6. PMID: 10606236.
81. MICROTRAC MRB, Analysysis Of Particle Size Distribution, [on-line – cit: 2021-13-06], dostupné z: https://www.microtrac.com/knowledge/particle-size-distribution/
82. HORIBA, Ltd. Partica LA-960 – Laser Scattering Particle Size Distribution, [on-line – cit: 2022-01-05], dostupné z: https://www.horiba.com/ind/products/detail/action/show/Product/partica-la-960-991
83. Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT, Analýza částic, velikost částic, [on-line – cit: 2021-18-08], dostupné z: http://fchi-oppa.vscht.cz/uploads/AK07-Spec%20metody/10_Analyza_castic.pdf
84. Nitsch, K., Použití termické analýzy při studiu krystalických látek, Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i. Praha, Škola růstu krystalů, 2010
85. V P. Prosr, R. Polanský, F. Steiner, Sdružené techniky strukturálních analýz při materiálové analýze, RICE FEL ZČU v Plzni, DPS 4/2013
86. Masarykova univerzita, Ústav chemie, Anorganická chemie, 8.2. Sloučeniny křemíku, [on-line – cit: 2022-23-07], dostupné z: https://is.muni.cz/do/sci/UChem/um/spchp/ch08s02.html
87. Kerr., Econ. Geol., 27, 624, (1932)
88. Zaremba, T., Krząkała, A., Piotrowski, J., & Garczorz, D. (2010). Study on the thermal decomposition of chrysotile asbestos. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *101*(2), 479-485.
89. Vaníček, J., Metody termické analýzy, Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční scanovací kalorimetrie (DSC), Technická univerzita Liberec
90. Masarykova univerzita, Ústav chemie, Metody termické analýzy, [on-line – cit: 2021-18-08], dostupné z: https://www.sci.muni.cz/chemsekce/tgir/termanal.pdf
91. M. Šimek, V. Grunwaldová, B. Kratochvíl; Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení, Chem. Listy 108, 50–55 (2014),
92. Úřad pro technickou normalizaci, Často kladené otázky technické normalizace, [on-line – cit: 2023-12-02], dostupné z: https://www.unmz.cz/caste-dotazy/casto-kladene-otazky-technicka-normalizace/
93. Lach K., Ježo E.: Identifikace azbestových vláken metodou SEM EDS – přednosti a úskalí, Zdravotní ústav Ostrava, SZÚ, Praha, 15.12.2014
94. Buck, Brenda J. et al. "Naturally Occurring Asbestos: Potential for Human Exposure, Southern Nevada, USA." *Soil Science Society of America Journal* 77 (2013): 2192-2204.
95. Bloise, A.; Ricchiuti, C.; Giorno, E.; Fuoco, I.; Zumpano, P.; Miriello, D.; Apollaro, C.; Crispini, A.; De Rosa, R.; Punturo, R. Assessment of Naturally Occurring Asbestos in the Area of Episcopia (Lucania, Southern Italy). *Fibers* **2019**, *7*, 45.
96. Meeker, G.P., Bern, A.M., Brownfield, I.K., Lowers, H.A., Sutley, S.J., Hoefen, T.M. and Vance, J.S., The Composition and Morphology of Amphiboles from the Rainy

Creek Complex, Near Libby, Montana, *American Mineralogist*, vol. 88, no. 11-12, 2003, pp. 1955-1969. https://doi.org/10.2138/am-2003-11-1239

97. R. Polanský, Teorie a praxe termogravimetrické analýzy, Electroscope. 2008, č. 1., 1802-4564, Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, http://147.228.94.30/images/PDF/Rocnik2008/cislo1_2008/r1c1c5.pdf
98. Daněk T.; Vavro L.; Vavro M.; Kajzar V.; Drozdová J.; Raclavský K.; Kubina L.; Metodický návod pro stanovení přítomnosti azbestových vláken v horninách, Ústav geoniky AV ČR, Ostrava 2022, Projekt TAČR SS01010257
99. Ministerstvo životního prostředí ČR: *Problematika výskytu azbestových vláken při hodnocení těžby kamene*, [on-line – cit: 2022-12-12]: dostupné z: http://www.mzp.cz/osv/edice.nsf/B177B960BB6C94DEC1257BB1002FA6F6/$file/Zpravodaj_3_2013_final.pdf
100. Mašek, D., Fediuk, F., Godány J., Rambousek, P., Sidorinová, T., Vrána, S. (2014): Mikroskopický azbest, který se dostává do ovzduší těžbou a úpravou kamene v lomech. Odborná informace ČGS pro odbor geologie MŽP ČR, ČGS, Praha, 57 s.
101. Bloise A., Belluso E., Fornero E., C. Rinaudo, E. Barrese, S. Capella, Influence of synthesis conditions on growth of Ni-doped chrysotile, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 132, Issues 1–2, 2010, Pages 239-245, ISSN 1387-1811,
102. Bloise, A. Thermal behaviour of actinolite asbestos. *J Mater Sci* **54**, 11784–11795 (2019).
103. Kusiorowski, R., Zaremba, T., Piotrowski, J. *et al.* Thermal decomposition of asbestos-containing materials. *J Therm Anal Calorim* **113**, 179–188 (2013).
104. Brian J. Skinner, Daniel E. Appleman; Melanophilogite, a cubic polymorph of silica. *American Mineralogist* 1963;; 48 (7-8): 854–867
105. Baldock, P. J., Parker, A., & Sladdin, I., X-ray powder diffraction data for calcium monoaluminate and calcium dialuminate. Journal of Applied Crystallography, 3(3), 188–191, 1970
106. Oficiální portal Národního onkologického program České republiky, *Plzeňský kraj vede ve výskytu rakoviny, příčiny lékaři neznají,* [on-line – cit: 2023-15-05], dostupné z: https://www.onconet.cz/index.php?pg=aktuality&aid=217
107. C. Rinaudo, A. Croce: *Micro-Raman spectroscopy, a powerful technique allowing sure identification and complete characterization of asbestiform minerals, Appl. Sci.* 2019, *9*, 3092.
108. Wille, G., Lahondere, D., Schmidt, U., Duron, J., Bourrat, X. (2019): Coupling SEM-EDS and confocal Raman-in-SEM imaging: A new method for identification and 3D morphology of asbestos-like fibers in a mineral matrix, Journal of Hazardous Materials, 374, p. 447-458.
109. A. Apopei, N. Buzgar, The Raman study of amphiboles, University of Iasi, Department of geology, 57-83, Romania, 2010
110. Rinaudo, Caterina & Belluso, Elena & Gastaldi, Daniela. (2004). Assessment of the use of Raman spectroscopy for the determination of amphibole asbestos. Mineralogical Magazine - MINER MAG. 68. 455-465.
111. C. Rinaudo, D. Gastaldi, Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy, The Canadian mineralogist, Vol. 41, pp. 883-890 (2003)
112. N. O. Gopal, K. V. Narasimhulu, J. L. Rao: *EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of actinolite mineral*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and

Biomolecular Spectroscopy, Volume 60, Issue 11, 2004, Pages 2441-2448, ISSN 1386-1425,

113. Wang, A., Freeman, J.J., & Jolliff, B.L. (2015): *Understanding the Raman spectral features of phyllosilacates*. Journal of Raman Spectroscopy, 46(10), 829-845

114. Bloise, A., Catalano, M., Critelli, T. *et al.* Naturally occurring asbestos: potential for human exposure, San Severino Lucano (Basilicata, Southern Italy). *Environ Earth Sci* **76**, 648 (2017).

115. Dolníček Z., Sulovský P.: *Laboratorní metody výzkumu*, Olomouc: Univerzita Palackého, 2013, ISBN: 978-80-244-3833-7

10 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 2-1 Přírodní vzorek azbestu [5]

Obrázek 2-2 Vzhled čtyřstěnu (tetraedru) SiO_4 ,který je tvořen středovým kationtem Si^{4+} a pravidelně obklopen čtyřmi kyslíkovými anionty O^{2-}

Obrázek 2-3 Přehledné dělení silikátů a azbestů

Obrázek 2-4 Schéma tetraedrické sítě složené z tetraedrů SiO_4 ve skupině fylosilikátů

Obrázek 2-5 Řetězce tetraedrů SiO_4 ve skupině fylosilikátů: spojení dvou tetraedrických sití s opačnou polaritou a jedné oktaedrické sítě

Obrázek 2-6 Vlevo: morfologie vlákna serpentinového typu azbestu [12], vpravo: zeleně – tertaedry SiO_4, vrstva oktaedrů (žlutě – kationty Mg + modře a bíle: skupina OH^-) [107]

Obrázek 2-7 Řetězce tetraedrů SiO_4: skupina pyroxenů – jednoduchý řetězec, skupina amfibolů – dvojitý řetězec

Obrázek 2-8 Morfologie vlákna amfibolového typu azbestu [14], vpravo: struktura vlákna: zeleně – tetraedry SiO_4 (dvojitý řetězec), žlutě a fialově: kationty Na, Ca, Mg, Fe^{2+} nebo Fe^{3+} [107]

Obrázek 2-9 Základní rozdělení azbestů.

Obrázek 2-10 Jeden z produktů výsledku tepelného rozkladu amfibolů (pyroxen – enstatit)

Obrázek 2-11 Některé příklady produktů, které obsahovaly či obsahují azbest

Obrázek 3-1 Odezvy interakcí elektronového paprsku a vzorku v rastrovacím elektronovém mikroskopu

Obrázek 3-2 Změna objemu interakce s ohledem na různé urychlovací napětí a atomové číslo: a) nízké atomové číslo, b) vysoké atomové číslo

Obrázek 3-3 a) Křivka závislosti koeficientu sekundární emise δ na náklonu vzorku. Vpravo ilustrace vlivu náklonu θ na délku dráhy elektronů potřebnou ve vzorku k dosažení hloubky R_0. Délce této dráhy odpovídá množství uvolňovaných sekundárních elektronů, b) Everhart-Thornleyův detektor sekundárních elektronů

Obrázek 3-4 Síla sekundárních elektronů v závislosti na povrchu vzorku

Obrázek 3-5 Schéma vzniku Augerových elektronů

Obrázek 3-6 Schéma rentgenky

Obrázek 3-7 Spektrum rentgenového záření

Obrázek 3-8 a) Brzdné a b) charakteristické rentgenové záření

Obrázek 3-9 Ukázka katodové luminiscence (hrubozrnný tmavý granit – durbachit)

Obrázek 3-10 Základní efekty vzniklé interakcí rentgenového záření s hmotou

Obrázek 3-11 Princip fluorescenčního záření

Obrázek 3-12 Schéma fotoefektu

Obrázek 3-13 Schématické vysvětlení Braggova zákona

Obrázek 3-14 Závislost spektrální intenzity spojitého záření na energii primárních elektronů

Obrázek 3-15 Elektromagnetické spektrum a rozdělení IR záření

Obrázek 3-16 Typy vibrací rozdělené na valenční a deformační. Valenční vibrace (zabývající se změnou délky vazby) jsou symetrické a antisymetrické, deformační vibrace (zabývající se změnou valenčního úhlu) jsou rovinné a mimorovinné.

Obrázek 3-17 Vznik Ramanova rozptylu ve Stokesově oblasti a v anti-Stokesově oblasti

Obrázek 3-18 Chování křivek TG a DSC při různých fyzikálně-chemických procesech

Obrázek 3-19 Vzorková komora pro stroj pro diferenční snímací nebo skenovací termickou analýzu

Obrázek 3-20 Zjednodušené uspořádání optické lavice LA-960V2: 1-laserová dioda s červenou vlnovou délkou pro částice >500nm, 2-modrá LED dioda pro částice <500nm, nízkoúhlové detektory pro velké částice, 4-boční a zadní úhel

Obrázek 4-1 Mapa zobrazující místa odběru vzorků sedimentů půd. Plaská přehrada, Plzeňský kraj, Česká Republika

Obrázek 4-2 Četnostní histogram s distribuční křivkou pro vzorek 1 a 2

Obrázek 4-3 Četnostní histogram s distribuční křivkou pro vzorek 3 a 4

Obrázek 4-4 Snímky vzorků půd 1 - 4 pro 1. sérii

Obrázek 4-5 Způsob proměřování jednotlivých vláken v programu NIS Elements

Obrázek 4-6 Práškový difraktometr Panalytical X´Pert Pro pro analýzu rentgenové difrakce

Obrázek 4-7 Diagram žíhání v horizontální vakuové trubkové peci Carbolite.

Obrázek 4-8 Vzorky 1. série před žíháním v horizontální vakuové trubkové peci.

Obrázek 4-9 Standardy azbestových vláken – skupina serpentinů [62]

Obrázek 4-10 Nalezená vlákna 1.série, jejichž morfologie dle porovnávání odpovídala vláknům serpentinového typu

Obrázek 4-11 Standardy azbestových vláken – skupina amfibolů [63]

Obrázek 4-12 Snímky vzorku č. 1 získané skenovacím elektronovým mikroskopem

Obrázek 4-13 Snímky vzorku č. 2 získané skenovacím elektronovým mikroskopem

Obrázek 4-14 Snímky vzorku 3 získané skenovacím elektronovým mikroskopem – podezření na krokydolit ze skupiny amfibolů (náš snímek x snímek standardu – vpravo nahoře).

Obrázek 4-15 Snímky vzorku 4 získané skenovacím elektronovým mikroskopem s vlákny azbestu ze skupiny amfibolů (vlevo nahoře), ze skupiny serpentinů (vpravo nahoře), příklady studovaných oblastí vzorku (dole).

Obrázek 4-16 Ukázka spektra prvkového složení vzorku č. 1

Obrázek 4-17 Difrakční záznam vzorku č. 1 vždy před a po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Obrázek 4 -18 Difrakční záznam vzorku č. 2 vždy před a po žíhání s vyznačením identifikovaných fází

Obrázek 4 -19 Difrakční záznam vzorku č. 3 vždy před a po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Obrázek 4 -20 Difrakční záznam vzorku č. 4 vždy před a po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Obrázek 4 -21 Porovnání difrakčních záznamů vzorků č. 1-4 vždy před a po žíhání.

Obrázek 4-22 Standardy vláken nalezených ve vzorcích 1 – 4 první série v pořadí: aktynolit (vlevo nahoře), antofylit (vpravo nahoře), chryzotil (dole). [93]

Obrázek 4-23 Vzorky 1. série s označením 1 - 4 před a po ohřevu na 1200°C v analyzátoru SDT 650

Obrázek 4-24 Ukázka záznamu měření z analyzátoru Discovery SDT 650 pro vzorek 1: TG křivka TG (zeleně) a DSC křivka (modře)

Obrázek 4-25 Mapa zobrazující místa odběru vzorků sedimentů půd. Plaská přehrada, Plzeňský kraj, Česká Republika.

Obrázek 4-26 Ukázky odběrových míst v okolí Plaské přehrady.

Obrázek 4-27 Vzorky 1´až 8´v neprodyšných sáčcích nachystané pro následnou přípravu před provedenými měřeními.

Obrázek 4-28 Snímky vzorku č. 1´ získané skenovacím elektronovým mikroskopem

Obrázek 4-29 Snímky vzorku č. 2´ získané skenovacím elektronovým mikroskopem

Obrázek 4-30 Snímky vzorku č. 3´ získané skenovacím elektronovým mikroskopem

Obrázek 4-31 Snímky vzorku č. 4´ získané skenovacím elektronovým mikroskopem

Obrázek 4-32 Snímky vzorku č. 5´(horní řada), 6´ (prostřední řada) a 7´(spodní řada) získané skenovacím elektronovým mikroskopem

Obrázek 4-33 Snímky vzorku č. 8´ získané skenovacím elektronovým mikroskopem

Obrázek 4-34 Ukázka spektra prvkového složení vzorku č. 2´

Obrázek 4-35 Porovnání spekter prvkového složení vzorku 1´ až 8´

Obrázek 4-36 Difrakční záznam vzorku č.1´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Obrázek 4-37 Difrakční záznam vzorku č.2´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Obrázek 4-38 Difrakční záznam vzorku č.3´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Obrázek 4-39 Difrakční záznam vzorku č.4´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Obrázek 4-40 Difrakční záznam vzorku č.5´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Obrázek 4-41 Difrakční záznam vzorku č.6´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Obrázek 4 -42 Difrakční záznam vzorku č.7´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Obrázek 4 -43 Difrakční záznam vzorku č.8´ po žíhání s vyznačením identifikovaných fází.

Obrázek 4 -44 Porovnání difrakčních záznamů jednotlivých vzorků 2. série po žíhání.

Obrázek 4 -45 Standardy vláken nalezených ve vzorcích 1´ – 8´ druhé série v pořadí: antofylit, chryzotil. [93]

Obrázek 4 -46 Ukázka záznamu měření z analyzátoru Discovery SDT 650: TG křivka (zeleně) a DSC křivka (modře) vzorku 5´ – 2. série.

Obrázek 4 -47 Ukázka záznamu měření z analyzátoru Discovery SDT 650: TG křivka (zeleně) a DSC křivka (modře) vzorku 8´ – 2. série.

Obrázek 4 -48 Ramanův DXR mikroskop s excitačním laserem

Obrázek 4 -49 Snímek z DXR mikroskopu: zvětšení 10x (vlevo), 50x (uprostřed), 50x (vpravo)

Obrázek 4-50 Ramanovo spektrum azbestového minerálu – aktinolitu (vzorek 1´)

Obrázek 4-51 Ramanovo spektrum azbestového minerálu – antofylitu (vzorek 6´)

Obrázek 4-52 Ramanovo spektrum azbestového minerálu – aktinolitu (vzorek 8´)

Obrázek 6-1 Model karcinogeneze mezoteliomu v azbestem indukovaném mutagenním mikroprostředí. Fagocytovaný azbest indukuje mutagenní mikroprostředí bohaté na Fe. Mutace BAP1 přispívá k potlačení smrti mezoteliálních buněk a akumulaci dalších mutací spojených s karcinogenezí mezoteliomu. Zkratky: IL-1ß: Interleukin-1ß; ROS: reaktivní formy kyslíku; HMGB1: high mobility group box-1 protein; BAP1: protein asociovaný s BRCA1

11 SEZNAM ZKRATEK

BAP1	- protein asociovaný s BRCA1
BRCA1	- mutace genu
BSE	- backscattered - zpětně rozptýlené elektrony
COD	- crystalography open database – krystalografická otevřená databáze
DNA	- deoxyribonukleová kyselina
DSC	- diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	- diferenční termická analýza
DXR	- konfokálním mikroskop Olympus pro Ramanův spektrometr
EDS	- energy-dispersive X-ray spectroscopy - energiově disperzní rentgenová spektroskopie
EM	- elektronová mikroskopie
ESEM	- environmentální skenovací elektronová mikroskopie
FTIR	- Fourier transform infrared – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HMGB1	- high mobility group box-1 - protein skupiny s vysokou mobilitou
IARC	- mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
ICDD	- international centre for diffraction data – mezinárodní centrum pro difrakční data
IČ	- infarčervené
IL- 1ß:	- Interleukin-1ß - zánětlivého interleukin -1ß
LOI	- loss on ingnition - úbytek hmotnosti v %
NIS	- nikon imaging software - ucelené softwarové řešení pro analýzu obrazu
NLRP3	- insflamasom – proteinový oligomer – součást vrozené imunity
NOA	- nature occuring asbestos - přirozeně se vyskytující azbest

NOD-like receptor	- receptor pro rozpoznávání vzorů nezbytných pro detekci napadajících patogenů a zahájení vrozené imunitní odpovědi
RNS	- reaktivní formy dusíku
ROS	- reaktivní formy kyslíku
RTG	- rentgenové záření
SE	- sekundární elektrony
SEM	- skenovací elektronová mikroskopie
STA	- simultaneous thermal analysis - simultánní termická analýza
TEM	- transmisní elektronový/á mikroskop/ie
TG	- termogravimetrie
TMA	- termomechanická analýza
UV	- ultraviolet – ultrafialové (záření)
WHO	- World health organization - Mezinárodní zdravotnické organizace