



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



VÝSTUP

Název výstupu	Metodika pro stanovení tepelných vlastností hornin na základě jejich mineralogického složení a vybraných strukturních parametrů
Výzkumný program	Tepelný tok a teplotní podmínky v zemské kůře
Partner/partneři	Ústav geoniky AV ČR, v. v. i.
Termín zpracování	5/2020

Název projektu	Modernizace výzkumné infrastruktury RINGEN (RINGEN+)
Registrační číslo	CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001792
Žadatel	Univerzita Karlova – Přírodovědecká fakulta

OBSAH

1	ÚVOD	2
2	ANALYTICKÝ MATERIÁL	2
3	METODICKÉ POSTUPY	3
3.1	Stanovení mineralogického složení hornin optickou mikroskopií	3
3.2	Stanovení mineralogického složení hornin infračervenou spektrometrií	6
3.3	Stanovení chemického složení hornin elektronovou mikroskopií	7
3.4	Chemická analýza horniny a přepočet na mineralogické složení	8
3.5	Výpočet měrné tepelné kapacity horniny z mineralogického složení.....	9
4	PŘÍKLADOVÝ VÝPOČET MĚRNÉ TEPELNÉ KAPACITY Z MINERALOGICKÉHO A CHEMICKÉHO SLOŽENÍ HORNINY	10
4.1	Mineralogické a chemické složení příkladové horniny	10
4.2	Výpočet měrné tepelné kapacity horniny z minerálního složení	16
5	SHRNUTÍ	18

1. ÚVOD

V rámci řešení Výzkumného programu č. 1 „Tepelný tok a teplotní podmínky v zemské kůře“ a dosažení Cíle 3 „Zvýšení úrovně znalostí o tepelných vlastnostech hornin, byla věnována pozornost možnostem určování tepelných vlastností hornin na základě jejich mineralogického složení a vybraných strukturních parametrů. Byl navržen metodický postup pro stanovení měrné tepelné kapacity horniny na základě mineralogického složení, získaného přepočtem z chemické analýzy horninového vzorku. V geotermální praxi nejsou vždy k dispozici kompaktní vzorky hornin, na kterých by bylo možné stanovit jejich tepelné parametry standardními laboratorními metodami. Předložený text nabízí metodický postup pro stanovení měrné tepelné kapacity horniny na základě určeného chemického a mineralogického složení, který lze realizovat na horninových vzorcích omezeného množství a to jak na kusech nebo fragmentech horniny, tak na horninové (vrtné) drti.

2. ANALYTICKÝ MATERIÁL

Vzorky hornin pro analýzu musí být spolehlivě identifikovány z hlediska jejich lokalizace. Informace o lokalizaci vzorku by měla obsahovat: k. ú. obce, souřadnice GPS, typ objektu (např. vrt, výchoz, lom, důlní dílo) a jeho označení, hloubka od ústí, vzdálenost od měřického bodu důlního díla. Dále jsou požadovány poznámky (předběžné nebo finální) ke geologickému stáří, stratigrafii, apod.

Pro rozhodnutí o typu a způsobu prováděných analýz je vhodné znát:

- u hlubinných vyvěřelin - zda se jedná o větší těleso či pouze o apofýzu, zda vzorek pochází z okrajové nebo centrální partie tělesa;
- u žilných hornin - jaké jsou okrajové horniny a z jaké části tělesa pochází vzorek;
- u výlevných těles - z jaké části výlevu pochází vzorek (okraj, centrální část, spod.);
- u metamorfovaných hornin - zda vzorek pochází z alterovaných či čerstvých partií, jak výrazná a stálá je metamorfní foliace; zda je vzorek prostorově orientován;
- u sedimentárních hornin – mocnost polohy, z níž byl vzorek odebrán a z jaké části vrstevního tělesa byl odebrán;

- výhodná je také dostupnost údajů o orientaci tektonických prvků, průběhu foliace, plochy vrstevnatosti a zvrstvení; o celistvosti testované sekvence, případně komplexní karotážní záznam.

Pro analýzu tepelných vlastností hornin mohou být k dispozici následující typy horninových vzorků:

- **vrtná jádra** - průměr vrtných jader je dán použitou technologií hlubinného vrtání a ovlivňuje možnost volby vhodných testů a analýz.
- **vrtná drť** - kvalita a zrnitost vrtné drti závisí na použité technologii plnoprofilového hlubinného vrtání a na rychlosti výnosu drti od místa vzniku po ústí vrtu, kde je drť zachycena. Maximální velikost částic drti dosahuje cca 3-5 mm. U tohoto typu vzorků je nutno počítat s jejich kontaminací výplachových médiem.
- **modelové (analogické) horniny** – na základě geologické (geofyzikální) prognózy a/nebo petrografické analýzy vrtné drti z konkrétních hloubek provedeného vrtu lze pro odhad tepelných vlastností vytipovat analogické horniny s podobným petrografickým složením. Kromě odpovídajícího složení hornin je zde však nutno zohlednit také čerstvost hornin, jejich postižení hydrotermální alterací a tektonickými procesy.

3. METODICKÉ POSTUPY

3.1 STANOVENÍ MINERALOGICKÉHO SLOŽENÍ HORNIN OPTICKOU MIKROSKOPIÍ

Příprava preparátů pro optickou mikroskopii

Pro mikroskopickou petrografickou analýzu připravujeme tři na sebe kolmé výbrusy se společným počátkem a označením popisných os x, y, z. Výbrusy jsou orientovány vzhledem k usměrnění nebo foliaci horniny. Interpretace výsledků analýz fyzikálních vlastností horniny je závislá na anizotropii vnitřní stavby horniny a má návaznost na geologickou situaci (stavbu horninového masívu). Vzorky modelových hornin je proto potřeba odebírat orientovaně vzhledem ke geologické situaci v místě odběru vzorku.

Pro petrografickou analýzu hornin lze využít dva typy mikroskopických preparátů - výbrus a nábrus. Výbrus je tenká vrstvička materiálu o tloušťce cca 0,05 mm, nalepená na podložním

sklíčku. Je určena k pozorování v procházejícím polarizovaném světle mikroskopu. Nábrus je naleštěný rovinný řez kusovým vzorkem materiálu a je určen k pozorování v odraženém světle, ve fluorescenčním záření, případně pro jinou světelnou metodu. Pro „posílení“ materiálu (zabránění rozpadnutí vzorku, vzniku výlomků a trhlinek, apod.) se materiál při přípravě preparátu nejprve napustí epoxidovou pryskyřicí nebo kanadským balzámem ve vakuovací komoře. Po vytvrzení epoxidu se vzorek brousí a leští až do požadované tloušťky a kvality povrchu. Do zalévacího epoxidu může být přimíchán fluorescenční pigment, který pak slouží k vizualizaci a kvantifikaci pórů a mikrotrhlin v materiálu s využitím metod obrazové analýzy. V případě fluorescenční mikroskopie je preparát, napuštěný barvivem, vystaven UV záření, jehož zdrojem je speciální UV lampa tvořící součást mikroskopu.

Vhodným nástrojem pro řezání vzorků je kotoučová diamantová pila. Broušení se provádí na diamantových laboratorních bruskách, brusných papírech a také ručně na speciálních brusných pastách.

Je-li k dispozici pouze vzorek horniny v podobě vrtné drti, je vhodné odseparovat ze vzorku a použít hrubší částice o velikosti 3-5 mm. Částice se zalijí zalévací hmotou a po jejím vytvrzení je připraven preparát standardním postupem.

Kvalitativní a kvantitativní mikroskopická analýza

Komplexní petrografická analýza horniny optickou mikroskopií zahrnuje:

- základní protokol o petrografické analýze;
- stanovení podílu minerálů v hornině (modální analýza) planimetrií výbrusu nebo nábrusu;
- stanovení podílu minerálů v hornině metodou automatické nebo poloautomatické analýzy obrazu;
- stanovení zrnitosti horniny v orientovaných řezech liniovou metodou stereologické analýzy, případně posouzení anizotropie horninové stavby stanovením morfologické orientace zrn a zpracováním dat ve stereografické projekci;
- stanovení charakteru mikroporušení horniny, kontaktu zrn, sestavení horninotvorných minerálů a intergranulárních pórů.

Základní protokol o petrografické analýze obsahuje následující údaje:

A. Makropetrografický popis kusového vzorku horniny

- barva horniny – celková + podrobný popis barevných změn v hornině (např. skvrny, mramorování, pásy nebo žilky jiného zabarvení) s důrazem na zabarvení v důsledku alteračních procesů spojených se zvětráváním (limonitizace, hematitizace, karbonatice, zjílovatění,...), hydrotermální alterací (karbonatice, hematitizace, zjílovatění, silicifikace, pyritizace, ...), tektonickým drcením a podobně.
- hlavní horninotvorné minerály a složky – velikosti valounů (u sedimentů), porfyrických vyrostlic (u vyvřelých hornin) a porfyroblastů (u metamorfovaných hornin);
- texturní znaky - charakter a kvalita planárních ploch (vrstevnatost, zvrstvení, foliace, plochy usměrnění minerálů ve vyvřelinách, vrásky, kliváž, pukliny, hydrotermální žilky, charakter porušení atd;
- lomné plochy a hrany - jejich charakter a pevnost;
- čerstvost a stupeň přeměny horniny, chování horniny ve vodě, náchylnost k bobtnání a rozbředání;
- jiná specifika – např. gradace, způsob tektonického porušení;
- orientace a způsob označení vzorku (pokud byl vzorek odebrán orientovaně).

B. Mikroskopický popis

- vyjmenování všech minerálů v hornině v pořadí podle důležitosti (podstatné > 10%; vedlejší 1 – 10 %; akcesorie < 10 % nebo ojedinělá zrna);
- popis sekundárních změn minerálů (případně popis množství a kvality uhelné hmoty v hornině);

U všech horninotvorných minerálů (a složek) uvedení následujících informací:

- velikosti průřezu zrn (střední velikosti M_d a maximální velikosti M_{max} zrn);
- tvar minerálních zrn (prizmatický, lištovitý, sloupcovitý, krátce či dlouze stébelnatý, jehličkovitý, vláknitý, tabulkovitý, izometrický, nepravidelný, korodovaný, apod.);

- omezení minerálních zrn (idiomorfni, hypidiomorfni, alotriomorfni, idioblastické, xenoblastické);
- opracování klastického materiálu (angulární, subangulární, semiovální, ovální, dokonale ovální);
- deformační vlivy (undulózni zhášení u křemene, porušení zrn, anomální zdvojčatění zrn u karbonátů nebo živců, deformace krystalů, druh kataklastického porušení apod.);
- mineralogický charakter živců ;
- štěpnost, zonálnost a zvláštnosti minerálů;
- barva v procházejícím světle, pleochroismus, zhášení;
- proměny minerálů jako chloritizace biotitu, uralitizace pyroxenů, sericitizace živců, apod.
- odhad objemového zastoupení minerálů a složek z výbrusu;
- struktura a textura horniny;
- petrografické zařazení horniny;
- komentář ke specifickém charakteru horniny a popis případných analytických problémů;
- makroskopická a mikroskopická fotodokumentace s komentáři zobrazených objektů a scén;
- přiložené analytické záznamy z dalších použitých metod (např. FTIR, DTA-DSC/TG, RTG difrakce) a jejich slovní interpretace.

3.2. STANOVENÍ MINERALOGICKÉHO SLOŽENÍ HORNIN INFRAČERVENOU SPEKTROMETRIÍ

Příprava analytických vzorků pro infračervenou spektrometrii

Pro analýzu složení hornin metodou infračervené spektrometrie (FTIR) se připraví práškový vzorek rozemletý na analytickou zrnitost pod 5 μm . Vzorek horniny se nejprve rozdrtí v laboratorním drtiči na zrnitost cca 2-3 mm. Vzniklá drť se následně rozemele v laboratorním (obvykle kulovém) mlýně na zrnitost pod 5 μm . Další příprava vzorku pak spočívá v jeho kvartaci na potřebné množství a finální rozetření v achátové misce. Navážka vzorku cca 2 mg se ve směsi s KBr slisuje do tablety.

FTIR analýza

FTIR analýza umožňuje stanovit kvalitativní (a v některých případech i semikvantitativní) mineralogického složení horninového vzorku. Přínosem této metody je určení přítomnosti

hlavních horninotvorných minerálů, především křemene, slíd, karbonátů, síranů atd. v koncentracích cca > cca 2%. Identifikace těchto minerálů, v kombinaci s optickou mikroskopií, přispívá k další optimalizaci mineralogických analýz.

Použije se tabletovací technika s KBr a měření spektra v rozsahu vlnočtů $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Pro interpretaci záznamu infračerveného spektra analyzovaného horninového vzorku se využívají referenční spektra čistých minerálů. Je-li potřeba pro zvýšení obsahu minerální složky odstranit některou složku ze vzorku (např. uhelnou hmotu, karbonáty,...), lze před měřením provést následující úpravy vzorku:

- odstranění uhelné hmoty (vypálení vzorku při vhodné teplotě, stanovené podle křivky DTA-DSC/TG);
- odstranění fyzikálně vázané vody ze vzorku (zahřátí do teploty nad 110°C);
- odstranění karbonátu (čištění vzorku v teplém nebo studeném roztoku HCl, odstranění vzniklých solí v destilované vodě, vysušení vzorku při teplotě cca $50-60^\circ\text{C}$).

Analyzuje se homogenizovaný práškový vzorek horniny. Významnou výhodou FTIR je také možnost analyzovat minerály separované z analytické drti o velmi malé hmotnosti. Tím se analytický protokol doplní o identifikaci minerálů, jejichž obsah v hornině se obvykle pohybuje na spodní hranici detekce při použití jiných analytických metod, které však mají význam pro hodnocení tepelných vlastností hornin, interpretaci alteračních procesů, spod.

3.3. STANOVENÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ HORNIN ELEKTRONOVOU MIKROSKOPIÍ

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) umožňuje prostorové rozlišení objektů v řezu nebo lomové ploše vzorku při velkém zvětšení a provedení lokální chemické analýzy EDX.

Před analýzou horninového vzorku metodou elektronové skenovací mikroskopie (SEM) se doporučuje nejprve prohlédnout horninový výbrus a vymezit objekty a partie vzorku, které budou primárně předmětem SEM analýzy. SEM se provádí nejlépe na čerstvě připraveném lomu horniny. Lomová plocha by měla být připravena šetrným úderem, tak aby vznikla dostatečně velká analytická plocha. Pro analýzu se vybere část jinak nepoškozené plochy (např. mimo okolí místa úderu). Vzorek se šetrně vyřízne diamantovou pilou na potřebnou velikost, tak aby nedošlo k ovlivnění lomové plochy. Vzorek je nechá vysušit v laboratorní sušárně při teplotě $40 - 50^\circ\text{C}$ a následně se očistí stlačeným vzduchem.

Před vlastní SEM analýzou je vhodné prohlédnout lomovou plochu vzorku pod stereomikroskopem pro získání základní informace o tvarech zrn, hraničních plochách, dutinkách, apod. Doporučuje se manipulovat se vzorkem pomocí pinzety a nedotýkat se analytické plochy rukou. Vzorek se poté ve speciálním zařízení opatří (napaří) vrstvičkou vodivého kovu. Charakter vzorků k SEM analýze a způsob jejich přípravy se doporučuje předem konzultovat s analytikem, který bude analýzu provádět.

Chemickou analýzu EDX lze využít při stanovení chemického složení horninotvorných minerálů, výpočtu krystalochemického vzorce a výběru vhodného výpočetního modelu pro přepočet celkového chemického složení horniny metodou CQPA (viz dále).

3.4 CHEMICKÁ ANALÝZA HORNINY A PŘEPOČET NA MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ

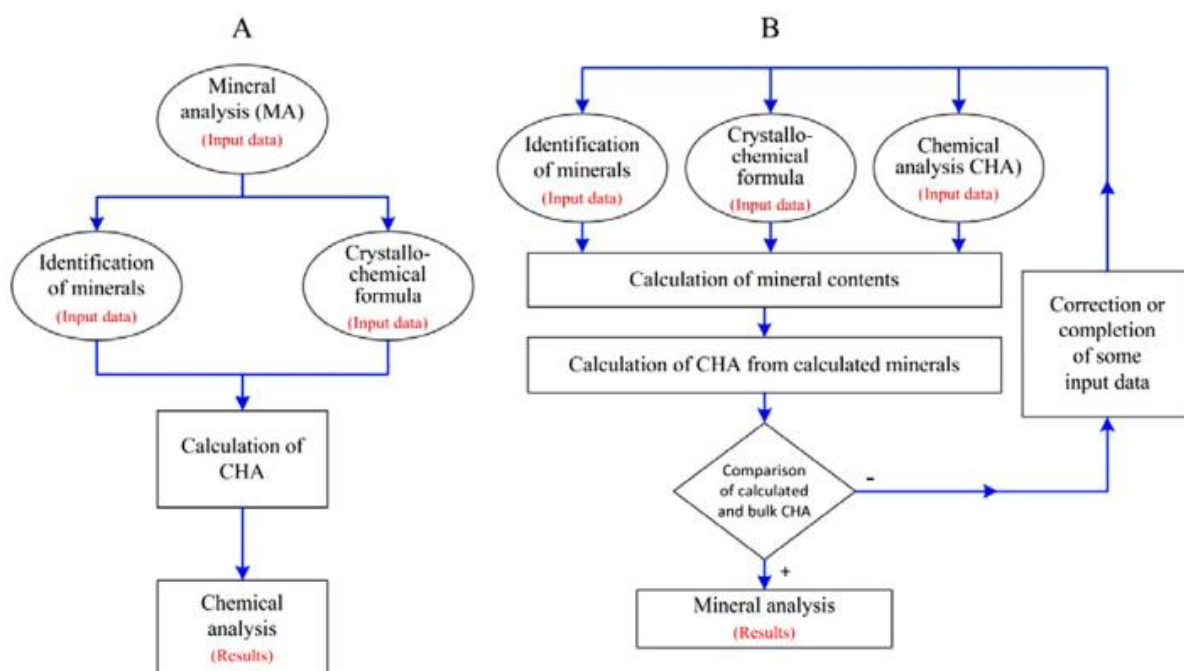
V běžné technické praxi se pro chemickou analýzu hornin používá metoda RTG fluorescence. Metoda umožňuje stanovení majoritních horninotvorných oxidů: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (jako celkové železo), MnO , MgO , CaO , Na_2O (někdy pouze orientačně), K_2O , P_2O_5 , S (v % hm.) a vybrané stopové prvky (ppm). Analýza bývá doplněna o ztrátu žíháním. Výsledky této metody lze pro výpočet mineralogického složení použít pouze omezeně. Pro výpočty je nutná spolehlivá a podrobná chemická analýza, nejlépe metodou laserové ablace s hmotovou spektrometrií (LAMMS). Ta nabízí rozlišení dvojmocného železa jako FeO a trojmocného železa jako Fe_2O_3 , spolehlivé stanovení Na_2O a K_2O a dále H_2O^- a H_2O^+ , CO_2 , SO_3 a Cl^- a stopové prvky.

Pro přepočet výsledků chemické analýzy na mineralogické složení použijeme metodu chemické kvantitativní minerální analýzy (CQMA) podle Kliky et al. (2016). Metoda je určena pro výpočet procentuálního zastoupení jednotlivých minerálů v hornině z chemické analýzy podle identifikovaných horninotvorných minerálů a jejich krystalochemických vzorců (modelových nebo odvozených ze spektroskopických analýz).

Princip metody je schematicky znázorněn na obrázku 1.

Spolehlivost výpočtu spočívá v identifikaci horninotvorných minerálů metodami optické mikroskopie, RTG –práškové difrakce, FTIR (v celkovém vzorku, případně při jejich nižším obsahu v hornině v separovaných horninotvorných minerálech), lokální analýzy EDX a výpočtem krystalochemického vzorce minerálů, které vstupují do výpočtu (viz Varianta A na obr. 1). V druhém případě (viz Varianta B na obr. 1) se vybírají modelové krystalochemické

vzorke přítomných minerálů a podle výsledků se opakovaným postupem se zavedením jiných modelových krystalochemických vzorců upravuje výpočet.



Obr. 1 Princip metody CQMA ve variantách A a B: A - výpočet z chemické analýzy z určených minerálů, B – výpočet mineralogické analýzy z celkové chemické analýzy (převzato z Klika et al. 2016)

Citace: Klika, Z., Kolomazník, I., Matýsek, D., Kliková, Ch. Critical evaluation of a new method for quantitative determination of minerals in solid samples, *Cryst. Res. Technol.* 51, No. 4, 249–264 (2016).

3.5 VÝPOČET MĚRNÉ TEPELNÉ KAPACITY HORNINY Z MINERALOGICKÉHO SLOŽENÍ

Měrná tepelná kapacita horniny c_H [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], jako přirozené směsi minerálů, se vypočítá ze vztahu:

$$c_H = c_1 m_1 + c_2 m_2 + c_3 m_3 + \dots \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

kde

c_1, c_2, c_3 ... měrné tepelné kapacity jednotlivých minerálů [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$];

m_1, m_2, m_3 ... hmotnostní podíly jednotlivých minerálů v hornině [% hm.]

Jednotlivé minerály v hornině nejsou krystalochemicky homogenní a tedy i výpočet tepelných kapacit může být zatížen chybou. Dále pak je kritickým momentem v prognóze měrné tepelné kapacity horniny stanovení realistického mineralogického složení, které by mělo odrážet složení horniny s potlačením texturních a strukturních nehomogenit tj. z většího objemu a hmotnosti vzorku.

Pro výpočet používáme měrné tepelné kapacity minerálů, experimentálně (kalorimetricky) stanovené na separovaných minerálech. V tab. 1 jsou uvedeny námi zjištěné hodnoty a tabelované hodnoty.

Minerál	Měřená hodnota c [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	Tabelovaná hodnota c [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
Křemen	730	740
Živec	744	700
Muskovit	768	770
Biotit	777	780
Kalcit	810	830
almandin	693	-

Tab. 1 Hodnoty měrné tepelné kapacity minerálů stanovené kalorimetricky na našich standardech a tabelované hodnoty.

4. PŘÍKLADOVÝ VÝPOČET MĚRNÉ TEPELNÉ KAPACITY Z MINERALOGICKÉHO A CHEMICKÉHO SLOŽENÍ HORNINY

Příkladový výpočet byl proveden na vzorcích metamorfované horniny (svoru) z jádra z hlubokého vrtu PVGT LT-1 v geotermální lokalitě infrastruktury RINGEN v Litoměřicích.

4.1 MINERALOGICKÉ A CHEMICKÉ SLOŽENÍ PŘÍKLADOVÉ HORNINY

Makropetrografický popis kusového vzorku horniny

Hornina je almandin-muskovit-biotitický svor. Jedná se o typický S-tektonit, provráskovaný, s variabilním složením a texturou v rámci pásků foliace. Hornina je čerstvá, bez známek

hydrotermálních alterací, bez výrazného poškození trhlinami a puklinami. Barva horniny stříbřitě šedá.

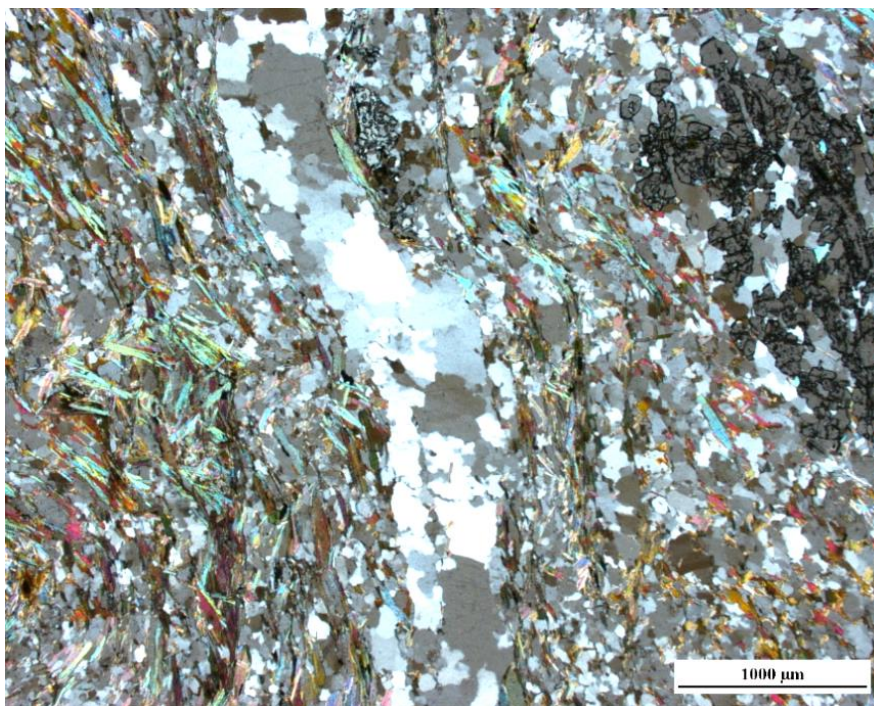
Mikroskopický popis

Horninu tvoří **křemen**, který se vyskytuje ve formě izolovaných allotriomorfně omezených zrn nebo vytváří pásy polyagregátního křemene s charakterem sekrečního křemene paralelně s foliací. **Slídy** jsou zastoupeny **muskovitem** a **biotitem** v šupinách uložených rovnoběžně s foliací. Jádra porfyroblastů **almandinového granátu** jsou idiomorfně až hypidiomorfně omezena, s mladšími až idiomorfními nárůsty almandinu na granátovém jádru. Porfyroblasty o velikosti až 2 mm jsou rozvlečeny v ploše foliace tektonicky deformované a rozpukané. Obsah granátu v hornině je silně variabilní. Velikost jednotlivých minerálních zrn je variabilní, a to nejen v jednotlivých tektonických foliačních laminách, ale i v rámci daného horninového typu.

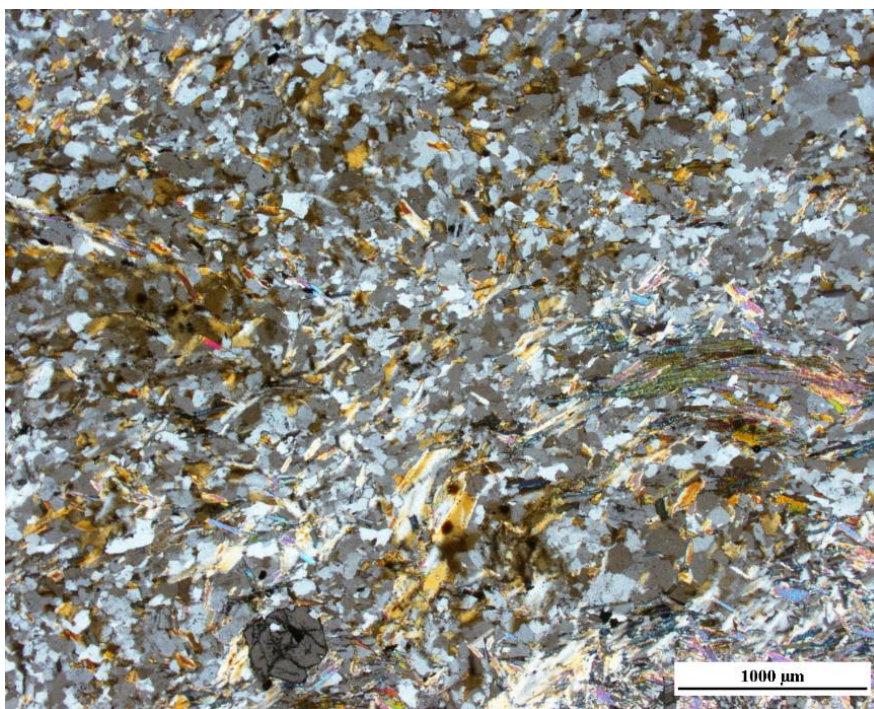
Snímek na obr. 4 ukazuje v detailu charakter granátového porfyroblastu. Jádro porfyroblastu je idiomorfně omezené, s tektonickými trhlinami, které nepokračují do vnější přírůstové zóny a obsahuje jemné jehličkovité inkluze (patrně rutilu) a inkluze biotitu. Vnější přírůstová zóna na kontaktu s jádrem obsahuje v mladším granátu jemné inkluze. Je ostře oddělena od vlastního jádra. Směrem k okraji je mladší granát s inkluzemi křemene, slíd a tmavého pigmentu prostoupený kolmým systémem tektonických vlasových trhlin. Vnější okraj tvoří celistvá idiomorfní zrna granátu a celý vnější okraj obsahuje zálivy křemene s inkluzemi slíd. Vnější omezení je tedy tvořeno idiomorfně omezenými menšími zrny zrn granátu.

Textura horniny je plošně paralelní, páskovaná, foliovaná.

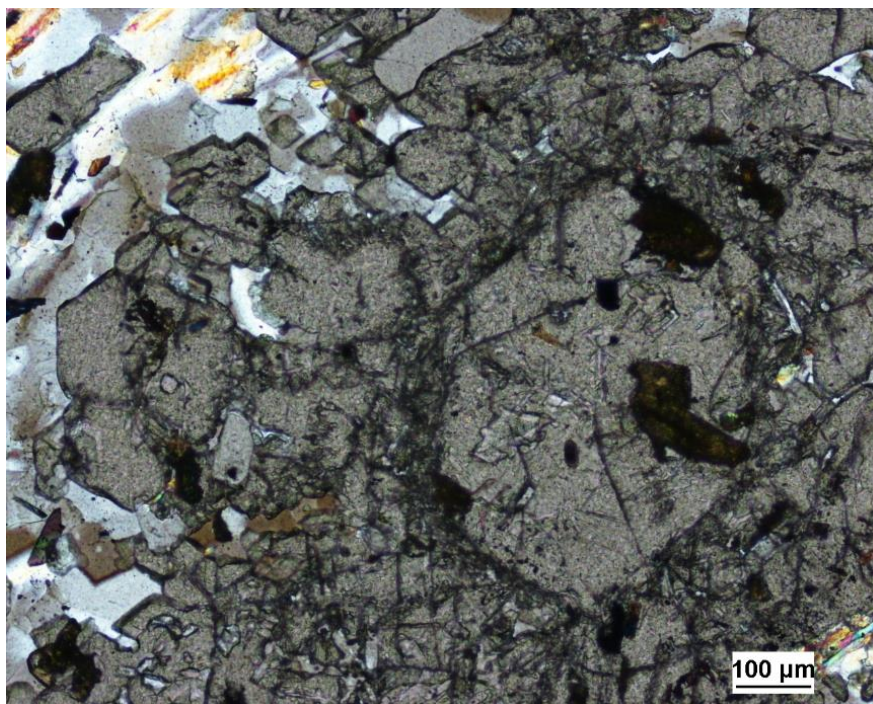
Struktura je porfyroklastická, granolepidoblastická, planární.



Obr. 2 Granátický svor. V původní tkáni svoru ze slídy a křemene s porfyroblasty granátu jsou pásy téměř čistého sekrečního křemene o tloušťce až 0,4 mm kopírující plochu foliace S1. Silně rozvlečené porfyroblasty granátu a šupiny slídy jsou uloženy šikmo k průběhu foliace S1 (optická mikroskopie výbrusu, procházející světlo, zkřížené nikoly).



Obr. 3 Granátický svor. Partie horniny s jemnozrnným křemenem, šupinami slíd a porfyroblasty (optická mikroskopie výbrusu, procházející světlo, zkřížené nikoly).



Obr. 4 Granátický svor. Velký zonální porfyroblast granátu s jádrem a mladšími přírůstovými zónami (optická mikroskopie výbrusu, procházející světlo, zkřížené nikoly).

Silikátová analýza horniny

Silikátová analýza horniny byla provedena metodou laserové ablace s hmotovou spektrometrií (LAMs) v laboratoři ČGS Praha. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Výsledky silikátové analýzy hornin

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	SrO	BaO	Li ₂ O
WET	WET	WET	WET	WET	WET	WET	WET	WET	WET	WET
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
65,11	0,83	16,04	1,43	4,65	2,37	0,063	1,39	0,021	0,057	0,003

Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	CO ₂	C(ost.)	S(tot.)	H ₂ O(+)	H ₂ O(-)	F(ekv)	S(ekv)
WET	WET	WET	WET	WET	WET	WET	WET	WET	WET	WET
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
3,23	2,72	0,179	0,069	0,04	0,051	0,014	1,63	< 0.05	-0,029	-0,003

Total
WET
%
99,91

Modální složení horniny

Modální složení horniny bylo stanoveno na pracovišti ÚGN, ze dvou výbrusů kolmých k foliaci, bodovou metodou z analyzované plochy 2 x 300 mm² (cca 5500-6200 bodů). Výsledky jsou uvedeny jak v objemových %, tak s přepočtem na hmotnostní %, v tab. 3.

Tab. 3 Modální složení vzorku analyzované horniny

Minerál	% objem.	% hmot.
křemen	28,19	26,952
kyselý plagioklas	35,48	18,910
muskovit	19,52	31,914
biotit	7,10	12,520
almandin	5,95	7,871
<i>staurolit</i>	1,75	0,829
<i>apatit</i>	0,99	0,384
<i>pyrit</i>	0,87	0,542
<i>zirkon</i>	0,06	0,032
<i>rutil</i>	0,08	0,045
<i>kyanit</i>	0,00	-
<i>monazit</i>	0,00	-
<i>ilmenit/magnetit</i>	0,06	-
Suma	100,0	100,000

Výpočet minerálního složení horniny metodou CQMA

Na základě komplexu provedených spektroskopických analýz byly pro výpočet minerálního složení horniny metodou CQMA (varianta A) použity následující modelové krystalochemické vzorce (viz také tab. 4):

Almandin s cca 5% pyropu (Optional 1) = $\text{Fe(II)}_{2,8}\text{Mg}_{0,15}\text{Al}_2\text{Si}_{3,00}\text{O}_{12,00}$

Plagioklas = $\text{Na}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Al}_{1,15}\text{Si}_{2,85}\text{O}_{8,00}$

Muskovit 1 = $\text{K}_{0,87}\text{Na}_{0,07}\text{Al}_{1,43}\text{Fe(III)}_{0,05}\text{Fe(II)}_{0,09}\text{Mg}_{0,50}\text{Ti}_{0,02}[\text{Si}_{3,39}\text{Al}_{0,61}]\text{O}_{11}\text{H}_2\text{O}$

Biotit 1 = $\text{K}_{0,90}\text{Na}_{0,10}\text{Mg}_{1,75}\text{Fe(III)}_{0,84}[\text{Al}_{1,00}\text{Si}_{3,00}]\text{O}_{11}\text{H}_2\text{O}$

Výpočty byly provedeny podle schématu na obr. 1, ve dvou krocích:

VÝPOČET č. 1 (tab. 4, 5)

Suma odchylek (Diff) má hodnotu 2.23. Chyba je způsobena především TiO_2 , CaO a Na_2O , méně také K_2O . Pro druhý výpočet byla provedena úprava indexů v krystalochemickém vzorci minerálů, v nichž jsou tyto analyty obsaženy.

Výpočet č. 2 (tab. 6, 7)

Suma odchylek (Diff) má hodnotu 0.35. Výpočet je považován za finální.

Tab. 4 Modelové krystalochemické vzorce horninotvorných minerálů, použité ve Výpočtu 1 a vypočtené obsahy minerálů MA_calc [% hm.]

i	mineral name	crystallochemical formula	MA_calc
4	quartz	SiO_2	24.781
30	OPTIONAL 1	$3.00 (\text{SiO}_2) 1.00 (\text{Al}_2\text{O}_3) 2.85 (\text{FeO}) 0.15 (\text{MgO})$	10.400
33	plagioclase	$0.47 (\text{Na}_2\text{O}) 0.05 (\text{CaO}) 0.53 (\text{Al}_2\text{O}_3) 2.95 (\text{SiO}_2)$	30.942
36	muscovite 1	$(0.435 (\text{K}_2\text{O}) 0.035 (\text{Na}_2\text{O})) [0.715 (\text{Al}_2\text{O}_3) 0.025 (\text{Fe}_2\text{O}_3) 0.09 (\text{FeO}) 0.5 (\text{MgO}) 0.02 (\text{TiO}_2)] 3.39 (\text{SiO}_2) 0.305 (\text{Al}_2\text{O}_3) (\text{H}_2\text{O})$	25.810
40	biotite 1	$0.45 (\text{K}_2\text{O}) 0.05 (\text{Na}_2\text{O}) 1.75 (\text{MgO}) 0.4175 (\text{Fe}_2\text{O}_3) 0.5 (\text{Al}_2\text{O}_3) 3 (\text{SiO}_2) (\text{H}_2\text{O})$	6.148
Concentration sum:			98.081

Tab. 5 Výsledky Výpočtu č. 1 (ChA_exp = vstupní chem. analýza; ChA_calc = kontrolní přepočtená chem. analýza; Diff = rozdíl mezi ChA_calc a ChA_exp). Hodnoty uvedeny v % obj.

i	oxid	ChA_exp [%]	ChA1 [%]	ChA2 [%]	ChA3 [%]	ChA4 [%]	ChA_calc [%]	Diff
1	SiO_2	65.11	65.110	0.000	65.110	65.110	65.110	0.0000
2	TiO_2	0.83	0.830	0.000	0.830	0.103	0.103	-0.7268
3	Al_2O_3	16.04	16.040	0.000	16.040	15.866	15.866	-0.1738
4	Fe_2O_3	1.43	1.430	0.000	1.430	1.207	1.207	-0.2227
5	FeO	4.65	4.650	0.000	4.650	4.735	4.735	0.0848
6	MgO	2.37	2.370	0.000	2.370	2.430	2.430	0.0597
7	CaO	1.39	1.390	0.000	1.390	0.330	0.330	-1.0601
8	Na_2O	3.23	3.230	0.000	3.230	3.647	3.647	0.4170
9	K_2O	2.72	2.720	0.000	2.720	3.241	3.241	0.5208
10	H_2O^+	1.63	1.630	0.000	1.630	1.415	1.415	-0.2148
11	S^{2-}		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
12	SO_3		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
13	CO_2		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
14	P_2O_5		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
15	BaO		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
16	delta O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
Sum:		99.40	99.400	0.000	99.400	98.084	98.084	2.2340

Tab. 6 Upravené modelové krystalochemické vzorce horninotvorných minerálů, použité ve Výpočtu 2 a vypočtené obsahy minerálů MA_calc [% hm.]

j	mineral name	crystallochemical formula	MA_calc
4	quartz	SiO_2	25.828
5	anatase/rutile	TiO_2	0.742
30	OPTIONAL 1	$3.00 (\text{SiO}_2) 1.00 (\text{Al}_2\text{O}_3) 2.85 (\text{FeO}) 0.15 (\text{MgO})$	10.399
33	plagioclase	$0.42 (\text{Na}_2\text{O}) 0.15 (\text{CaO}) 0.57 (\text{Al}_2\text{O}_3) 2.85 (\text{SiO}_2)$	32.895
36	muscovite 1	$(0.435 (\text{K}_2\text{O}) 0.035 (\text{Na}_2\text{O})) [0.715 (\text{Al}_2\text{O}_3) 0.025 (\text{Fe}_2\text{O}_3) 0.09 (\text{FeO}) 0.5 (\text{MgO}) 0.02 (\text{TiO}_2)] 3.39 (\text{SiO}_2) 0.305 (\text{Al}_2\text{O}_3) (\text{H}_2\text{O})$	21.965
40	biotite 1	$0.45 (\text{K}_2\text{O}) 0.05 (\text{Na}_2\text{O}) 1.75 (\text{MgO}) 0.4175 (\text{Fe}_2\text{O}_3) 0.5 (\text{Al}_2\text{O}_3) 3 (\text{SiO}_2) (\text{H}_2\text{O})$	7.276
Concentration sum:			99.105

Tab. 7 Výsledky Výpočtu č. 2 (ChA_exp = vstupní chem. analýza; ChA_calc = kontrolní přepočtená chem. analýza; Diff = rozdíl mezi ChA_calc a ChA_exp). Hodnoty uvedeny v % obj.

i	oxid	ChA_exp [%]	ChA1 [%]	ChA2 [%]	ChA3 [%]	ChA4 [%]	ChA_calc [%]	Diff
1	SiO ₂	65.11	65.110	0.000	65.110	65.110	65.110	0.0000
2	TiO ₂	0.83	0.830	0.000	0.830	0.830	0.830	0.0000
3	Al ₂ O ₃	16.04	16.040	0.000	16.040	15.993	15.993	-0.0474
4	Fe ₂ O ₃	1.43	1.430	0.000	1.430	1.343	1.343	-0.0869
5	FeO	4.65	4.650	0.000	4.650	4.672	4.672	0.0221
6	MgO	2.37	2.370	0.000	2.370	2.421	2.421	0.0505
7	CaO	1.39	1.390	0.000	1.390	1.046	1.046	-0.3443
8	Na ₂ O	3.23	3.230	0.000	3.230	3.445	3.445	0.2155
9	K ₂ O	2.72	2.720	0.000	2.720	2.959	2.959	0.2386
10	H ₂ O+	1.63	1.630	0.000	1.630	1.290	1.290	-0.3404
11	S ₂ -		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
12	SO ₃		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
13	CO ₂		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
14	P ₂ O ₅		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
15	BaO		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
16	delta O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
Sum:		99.40	99.400	0.000	99.400	99.108	99.108	0.3506

4.2 VÝPOČET MĚRNÉ TEPELNÉ KAPACITY HORNINY Z MINERÁLNÍHO SLOŽENÍ

Pro výpočet používáme hodnoty měrné tepelné kapacity minerálů, stanovené experimentálně (kalorimetricky) na separovaných minerálech.

V tabulce 8 je uvedeno vypočtené minerální složení horniny metodou CQPM (ve variantách výpočtu Var. 1 a Var. 2), minerální složení stanovené ve výbrusech (% hmot.) bez akcesorií a vypočtená měrná tepelná kapacita příkladové horniny.

Tab. 8 Vypočtené minerální složení horniny metodou CQPM (ve variantách výpočtu Var. 1 a Var. 2), minerální složení stanovené ve výbrusech (% hmot.) bez akcesorií a vypočtená měrná tepelná kapacita příkladové horniny.

	výpočet CQPM varianta 1 [% hmot.]	výpočet CQPM varianta 2 [% hmot.]	Hmotnostní podíl minerálu stanovený z výbrusu [% hmot.]
křemen	24,781	25,828	26,95
kyselý plagioklas	30,942	32,895	18,91
muskovit	25,21	21,965	31,91
biotit	6,148	7,276	12,52
almandin celkem	10,4	10,399	7,87
Suma	97,48	98,36	98,17
odvozená měrná tepelná kapacita horniny c_H [J.kg⁻¹.K⁻¹]	876	848	889

Odvozená měrná tepelná kapacita horniny c_H z výpočtu CQPM Varianta 2 (braná jako optimální) má hodnotu **848 J.kg⁻¹.K⁻¹**. Hodnota získané při použití analýzy výbrusu je **889 J.kg⁻¹.K⁻¹**. Lze tedy konstatovat, že vypočtená měrná tepelná kapacita horniny se pohybuje v intervalu **848 – 889 J.kg⁻¹.K⁻¹**

Srovnávací měření tepelné kapacity horniny na zkušebních tělesech metodou IZOMET

Bylo provedeno stanovení měrné tepelné kapacity c_H na podstavách zkušebních těles vzorků příkladové horniny kontaktní metodou na přístroji IZOMET 2406, spolu se stanovením měrné a objemové hmotnosti těles. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 9.

Tab. 9 Výsledky stanovení měrné tepelné kapacity horniny c_H na podstavách zkušebních těles kontaktní metodou na přístroji IZOMET 2406

	Měrná hmotnost [kg.m ⁻³]	Objemová hmotnost [kg.m ⁻³]	c_H průměrná hodnota z 10 měření na 1 zkušebním tělese horniny [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
	2822	2816	854
	2744	2739	859
	2762	2756	848
	2751	2746	859
	2808	2802	779
	2824	2818	796
Aritm. průměr	2785	2779	833
SD	34	36	49
median	2785	2779	856
min	2744	2739	726
max	2824	2818	882
	6	6	60

Průměrná hodnota měrné tepelné kapacity horniny c_H stanovená na podstavách válcových zkušebních těles kontaktní metodou na přístroji IZOMET 2406 je **833 J.kg⁻¹.K⁻¹**.

Rozdíl mezi průměrnými hodnotami měrné tepelné kapacity horniny c_H , stanovenými výpočtem z mineralogického složení (CQPM var. 2) a měřením kontaktní metodou, činí cca **1,8 %**.

5. SHRNUTÍ

Metoda výpočtu měrné tepelné kapacity horniny c_H z chemického a mineralogického složení je vhodná a použitelná jako alternativní metoda k standardním měřením na kompaktních zkušebních tělesech.

Základní kroky analýzy lze stručně sumarizovat takto:

- stanovení petrografického druhu horniny a kvantitativního minerálního složení;
- stanovení chemického složení a identifikace minerálů spektroskopickými metodami pro návrh vhodných modelových krystalochemických vzorců;
- provedení přepočtu chemického složení horniny na minerální složení horniny metodou CQPM;
- výpočet měrné tepelné kapacity z minerálního složení.

Alternativně lze provést výpočet c_H s uvažováním vlivu pórovitosti a stupně saturace horniny vodou (tento aspekt v této části metodiky nebyl uvažován, lze však posoudit vliv vody na hodnotu měrné tepelné kapacity na základě stanovení pórovitosti a nasákavosti horniny).