RÓŻA KRZYWOBŁOCKA-LAUROW, BOŻENA MAKAREWICZ
Instytut Techniki Budowlanej

PREPARATYKA I INTERPRETACJA OBRAZÓW SKAŁ WĘGLANOWYCH W MIKROSKOPIE ELEKTRONOWYM

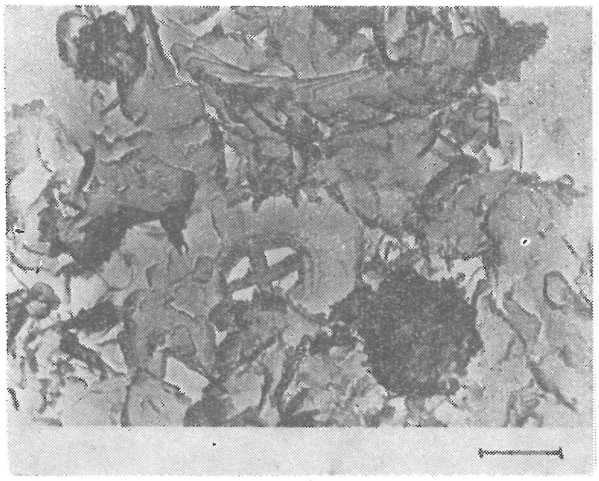
UKD 552.54.086:624.131.253:537.533.35:535.826/.827

Mikroskopia elektronowa stosowana jest coraz szerzej w badaniach skał, w których ograniczona zdolność rozdzielcza i zakres powiększeń mikroskopów optycznych nie pozwala na poznanie ważnych szczegółów budowy tych skał. Do tego typu skał należy zaliczyć też i niektóre skały węglanowe. Celem artykułu jest przedstawienie wyników badań w mikroskopie elektronowym typu prześwietleniowego, nazywanym w literaturze skrótem TEM (transmission electron microscope), uzyskanych z niektórych skał węglanowych oraz podanie propozycji ujednolicenia opisu obrazu replik w TEM dla skał węglanowych. Należy jednak podkreślić, że równolegle z metodą TEM rozwijają się badania w skaningowym mikroskopie elektronowym SEM (scanning electron microscope), które ze względu na łatwiejszą preparatykę, dużą głębię ostrości i możliwość zastosowania analizy elementarnej mikroobszarów, zdobywają ostatnio duże znaczenie. Trzeba jednak zaznaczyć, że SEM ma mniejszą zdolność rozdzielczą i zakres powiększeń użytecznych niż TEM.

Mimo cennych informacji, które można uzyskać z analiz skał węglanowych w mikroskopach elektronowych i to zarówno typu prześwietleniowego, jak i skaningowego, wyniki badań tymi metodami są publikowane sporadycznie w krajowej literaturze specjalistycznej. W związku z tym istnieje ciągły brak jednoznacznych pojęć dla opisu i interpretacji uzyskanych obrazów w mikroskopach elektronowych. Z tego względu stosowane nazewnictwo w niniejszej pracy, w odniesieniu do klasyfikacji powierzchni replik badanych skał węglanowych, należy traktować jako próbę wprowadzenia polskiego nazewnictwa, wzorowaną na literaturze obcej (1, 8), pracach własnych (5, 6) i prowadzonych we współpracy z Instytutem Geologicznym (7).

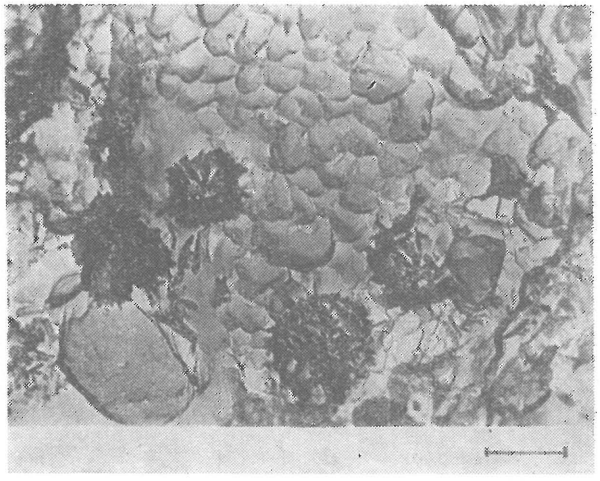
ZADANIA TEM W ODNIESIENIU DO BADAŃ SKAŁ WĘGLANOWYCH DLA BUDOWNICTWA

Na obecnym etapie rozwoju mikroskopii elektronowej trudno jest rozgraniczyć zadania poznawcze od zastosowań praktycznych wyników analiz w TEM. Jednak należy podkreślić, że badania skał metodą TEM prowadzone w Instytucie Techniki Budowlanej mają głównie na celu względy utylitarne. Wyniki tych badań pozwalają bowiem na szczegółową charakterystykę struktury i tekstury skał do celów badawczych na poziomie mikroobserwacji, co łącznie z wynikami badań fizycznych i mechanicznych daje podstawę do oceny jakości surowca skalnego dla



a

Ryc. 1. Bezpośrednia replika platynowo-węglowa z wapienia z Bychawy, powiększenie 10 000 x.
a) powierzchnia z wyraźnymi szczątkami organogenicznymi, b) powierzchnia o charakterze ziarnisto-blokowym. W obydwu typach powierzchni występują utwory o budowie igiełkowej tworzące skupienia kulisto-miotełkowate o średnicy do 1 μm.



b

Fig. 1. Direct platinum-carbon replica of limestone from Bychawa, × 10 000

a) surface with distinct organic remains, b) surface with grainy-block character. Both types of surface display spherical-bushy concentrations of needle-like deposits up to 1 μm in diameter.

budownictwa. W odniesieniu do wapieni ocena ta będzie dotyczyć przede wszystkim wapieni jako kruszyw do betonu, materiałów okładzinowych, mączek mineralnych, surowców dla przemysłu ceramicznego, wapienniczego i cementowego.

We wszystkich tych zastosowaniach wyniki badań w TEM sprowadzają się do charakterystyki jakościowej i ilościowej badanej skały, a głównie określenia:
— wielkości ziarn,
— kształtu i stopnia upakowania ziarn,
— charakterystyki kontaktów między ziarnami,
— występujących minerałów towarzyszących.

Do dodatkowych, często bardzo użytecznych badań dla praktyki, należą obserwacje przełamów skał węglanowych po zastosowaniu obróbki termicznej lub chemicznej. Należy podkreślić, że w St. Zj. prowadzone są podobne badania, jako część długoplanowego programu badań zależności cech użytkowych wapieni, stosowanych głównie w budownictwie (kruszywo do betonu, podsypki torów, kamień budowlany, kamienne filtry kanalizacyjne itp.) od ich mikrostruktury i składu mineralnego (4).

Najbardziej istotnym zagadnieniem, przy wykorzystaniu skał węglanowych w budownictwie, w charakterze kruszywa do betonu, jest określenie wrażliwości tych skał na alkaliczne środowisko betonu, które determinuje trwałość konstrukcji betonowych wykonanych z kruszywem węglanowym. Z tego też względu już na etapie dokumentowania złóż skał węglanowych planuje się wprowadzenie określenia potencjalnej wrażliwości skały, przy użyciu jej jako kruszywa do betonu, na alkalia zawarte w betonie. Metody mikroskopii elektronowej w odniesieniu do badań wapieni są także stosowane przez liczne towarzystwa naftowe, niestety większość tych prac jest nie publikowana (Ch. F. Kahle i M. D. Turner, 1964).

Wykorzystanie wyników badań skał węglanowych w mikroskopach elektronowych dla geologii charakteryzuje następujące stwierdzenie przytoczone za Fischerem „... Wiele różnorodnych danych petrograficznych i paleontologicznych ukrytych jest w drobnoziarnistych wapieniach. Stanowią one klucz do rozwiązania problemów związanych z pochodzeniem drobnoziarnistych wapieni, ich wieku i warunków osadzania, diagenezy i rekrystalizacji, a także wczesnych etapów dynamicznego i termicznego metamorfizmu..." (3).

METODY PREPARATYKI

Do badań skał węglanowych stosowane są 3 główne preparatyki:
— replik pośrednich,
— replik bezpośrednich,
— cienkich skrawków, uzyskiwanych metodą skrawania, trawienia jonowego lub chemicznego.

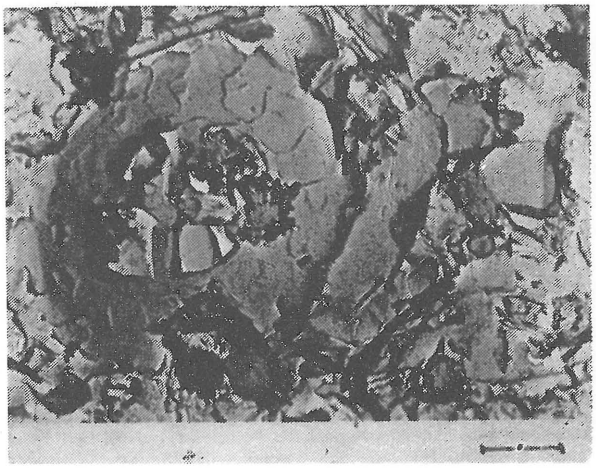
Najczęściej stosowane są dwie pierwsze metody. Zgodnie z ogólnie przyjętym tokiem postępowania repliki pośrednie wykonuje się najczęściej jako błonki węglowo-platynowe z matryc triafolowych, a repliki bezpośrednie jako węglowo-platynowe błonki wykonywane bezpośrednio na przeznaczonych do badań powierzchniach skał węglanowych.

Jako przykłady replik bezpośrednich z różnych skał węglanowych mogą służyć próbki: wapienia, kredy i margla (ryc. 1—2). Metoda cienkich skrawków, szeroko stosowana w badaniach autorów zagranicznych, ze względu na braki aparaturowe w kraju, nie znalazła jeszcze u nas szerokiego zastosowania, jakkolwiek jest to jedyna metoda do szczegółowych badań dyslokacji w kryształach, co może mieć bardzo duże znaczenie w badaniach zjawisk metamorfizmu (1).

Istotną sprawą dla preparatyki jest także sam wybór badanej powierzchni. W zależności od programu badań może to być specjalnie zorientowana powierzchnia w stosunku do zalegania skały w złożu, odpowiednio wyszlifowana, wypolerowana i wytrawiona lub powierzchnia przełamu powstała przy rozciąganiu, ścinaniu lub ściskaniu próbki skały. Przy wyborze powierzchni do badań fraktograficznych zawsze należy sobie zdawać sprawę z typu zniszczenia próbki, gdyż np. rozciąganie powoduje powstanie przełamu zarówno przez granicę ziarn, jak i same ziarna; powierzchnie przełamu przy ścinaniu charakteryzują się płaszczyznami poślizgu i (lub) prążkami bliźniaczymi, częściowymi spękaniami ziarn, a niekiedy powierzchniowymi bruzdami na większych ziarnach oraz obecnością drobnego pyłu na niektórych powierzchniach ziarn (4).

PODSTAWY I MOŻLIWOŚCI INTERPRETACJI WYNIKÓW BADAŃ SKAŁ WĘGLANOWYCH W TEM

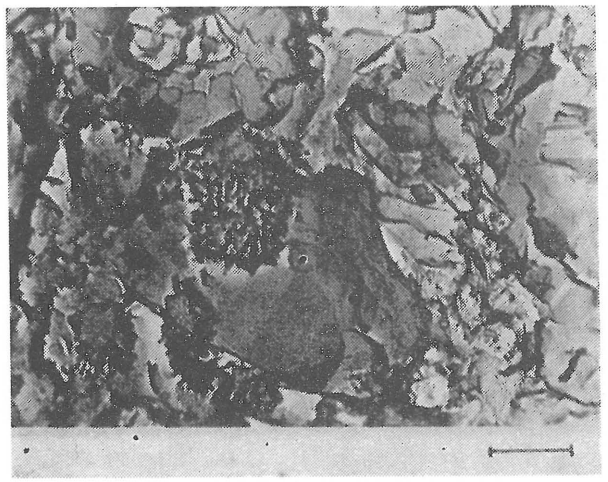
Zazwyczaj przedmiotem analiz w TEM w odniesieniu do skał węglanowych są skały drobnoziarniste, chociaż niekiedy obserwuje się w nich miejsca o grubszej krystalizacji. Toteż przed przystąpieniem do badań w TEM przydatne są wszelkiego rodzaju dostępne dane o badanej skale. Należą do nich wyniki analiz: 1) makro- i mikroskopowych w płytkach cienkich, 2) chemicznej, 3) jednoczesnej analizy termicznej (DTA, DTG i TG), 4) rentgenofazowej i 5) spektrofotometrycznej w podczerwieni. Szczególne znaczenie mają, głównie dla skał węglanowych o stosunkowo małej zawartości zanieczyszczeń, wyniki badań termicznych i spektrofotometrycznych w podczerwieni. Dane z tych analiz pozwalają bowiem na odpowiedni wybór optymalnej preparatyki do badań,



a

Ryc. 2. Bezpośrednie repliki platynowo-węglowe z margla z Bychawy, powiększenie 10 000 x.

a) powierzchnia z wyraźnymi szczątkami organogenicznymi, na której sporadycznie występują utwory kulistomiotełkowate o średnicy ok. 0,5 μm, b) nieliczne skupiska wyraźniej wykształconych kryształków i utworów kulisto-miotełkowatych.



b

Fig. 2. Direct platinum-carbon replicas of marl from Bychawa, × 10 000.

a) surface with distinct organic remains and occasional spherical-bushy deposits about 0.5 μm in diameter, b) innumerous concentrations of well-developed crystals and spherical-bushy deposits.

ze zwróceniem szczególnej uwagi na występujące minerały towarzyszące.

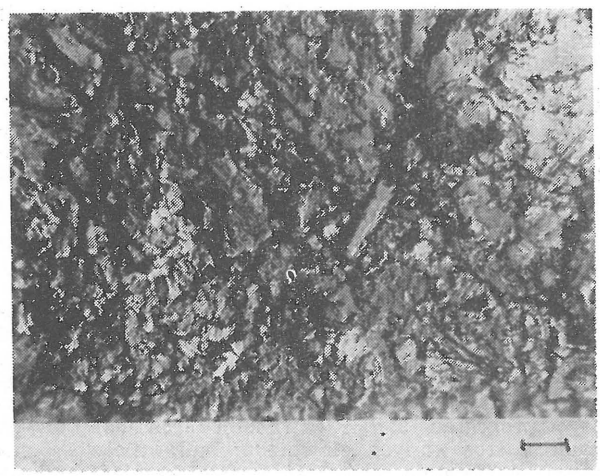
Wybór metodyki preparatyki, a więc wykonywanie replik pośrednich, bezpośrednich czy preparatów proszkowych uzależniony jest od celu badania. Zazwyczaj, ze względu na uzyskiwanie najbardziej wyraźnych obrazów w TEM, posługujemy się w ITB metodą replik bezpośrednich, wykonywanych na świeżych przełamach skał. W trakcie badania replik i to zarówno bezpośrednich, jak i pośrednich, wykonywanych z przełamu bądź ze zgładu polerowanego, określa się typ powierzchni replik. Terminem tym według literatury (2) określa się umownie fragment powierzchni przełamu skały, którego morfologia jest uwidoczniona za pomocą repliki w TEM. Typizacja powierzchni replik powinna być oparta na następujących dwóch cechach.

1. Ogólny rysunek powierzchni — zwykle zależy on od formy, wymiarów i szczegółów połączenia określonych elementów, które nazywa się „fragmentami". Zwykle odpowiadają one występującym na przełamie lub w zgładzie cząstkom skałotwórczym i odzwierciedlają stan skały, a szczególnie stopień krystalizacji. W odniesieniu do skał krzemionkowych literatura wyróżnia: tzw. bloki — izometryczne wielościany, pryzmy, obtoczone formy ziarn, „wzgórki" itp. (2). Spotyka się także powierzchnie z bardzo złożonym rysunkiem bez wyraźnie zindywidualizowanych elementów. Podział ten można zastosować i do skał węglanowych.

2. Charakter powierzchni samych fragmentów, które mogą być gładkie, gąbczaste, w różnym stopniu chropowate i „skorodowane".

Nazwa typu powierzchni repliki powinna obejmować omówione 2 cechy, a więc charakter powierzchni dominujących w replice fragmentów, w połączeniu z ogólnym rysunkiem powierzchni. Przykład klasyfikacji typu powierzchni replik dla próbki opoki wapnistej przytoczono na ryc. 3. Szczegółowy opis każdej repliki powinien ponadto zawierać dane o ilości ziarn w poszczególnych klasach wielkości składnika podstawowego i minerałów towarzyszących oraz dane na temat szczątków organogenicznych. Zazwyczaj w skałach węglanowych występują: kalcyt, dolomit, kwarc, chalcedon, opal, piryt i minerały ilaste.

Kryteria identyfikacji tych minerałów oparte są głównie na ich morfologii i zachowaniu się ich pod wpływem selektywnego trawienia chemicznego, a niekiedy termicznego. Odrębnym zagadnieniem w badaniu skał węglanowych jest identyfikacja skamieniałości, w której konieczna jest współpraca wyspecjalizowanego mikropaleontologa. Wyniki badań skał węglanowych metodami mikroskopii elektronowej należy traktować jako szczególnie przydatne dla kompleksowej charakterystyki tych skał, łącznie z danymi innych badań fizycznych i mechanicznych.



Ryc. 3. Bezpośrednia replika platynowo-węglowa z opoki wapnistej z Piotrowic (pow. 5000 ×, powierzchnia o charakterze chropowato-wzgórkowym).

Fig. 3. Direct platinum-carbon replica of calcareous opoka from Piotrowice (surface of the rough-hillocky type, × 5000).

PROPOZYCJE UJEDNOLICENIA OPISU OBRAZU W TEM DLA SKAŁ WĘGLANOWYCH

Dla celów analiz porównawczych istotne znaczenie ma możliwość porównywania opisów obrazów w TEM, wykonanych przez różnych badaczy. W Instytucie Techniki Budowlanej posługujemy się następującym schematem opisu obrazu w TEM, który oczywiście w zależności od celu badania może być odpowiednio modyfikowany. Ujmuje on następujące dane:

1. Dostępne szczegółowe wyniki badań dotyczące badanej skały węglanowej.
2. Miejsce pobrania próbki oraz poziom stratygraficzny.
3. Rodzaj preparatu do badań (replika pośrednia lub bezpośrednia z przełamu czy ze zgładu polerowanego bez lub po trawieniu).
4. Łączna powierzchnia replik poddanych obserwacji.
5. Zakres stosowanych powiększeń (zazwyczaj, dla ułatwienia analiz porównawczych, wykonuje się powiększenia standardowe; umownie przyjęto na-

stępujące wielkości powiększeń: 5000 ×, 10 000 ×, 15 000 × itd.).

6. Typ powierzchni zbadanych replik ze szczegółowym opisem: kształtu, rozmieszczenia przestrzennego ziarn, charakteru powierzchni ziarn oraz granic między ziarnami, wielkości ziarn (% zawartości ziarn w poszczególnych klasach wielkości).
7. Zawartość szczątków organogenicznych i ich charakterystyka.
8. Zawartość minerałów towarzyszących i ich charakterystyka.
9. Charakter przełamu (jeżeli repliki wykonane są z przełamu a nie ze zgładu).
10. Obserwacje dodatkowe w odniesieniu do próbek skał węglanowych poddawanych obróbkom (chemicznej, termicznej mechanicznej).

Zapis taki umożliwia także naniesienie danych na karty perforowane, które z kolei pozwalają na systematyczne zbieranie i porównywanie mikrostruktury z cechami fizycznymi i mechanicznymi skał węglanowych oraz ich wrażliwością na oddziaływania zróżnicowanych środowisk agresywnych.

UWAGI DO DALSZYCH BADAŃ

W miarę rozwoju i rozpowszechnienia TEM do badań skał węglanowych należy oczekiwać, że wyniki tych badań zostaną usystematyzowane. Z tego względu należałoby, już teraz dążyć do pewnych systematycznych opracowań zbiorczych, ujednolicenia nazewnictwa i opracowywania doskonalszych metodyk badawczych w TEM. Szczególnie perspektywiczną metodą badawczą wydaje się badanie cienkich skrawków skalnych, szersze zastosowanie metody SEM, łącznie z analizą elementarną mikroobszarów. Odpowiednio usystematyzowane i zebrane dane dotyczące skał węglanowych umożliwią zgromadzenie materiałów do kompleksowej oceny skał wapiennych, pod różnym kątem ich zastosowania na etapie dokumentacji geologicznej.

SUMMARY

Problems of electron microscopy in the studies of carbonate rocks for building purposes are discussed in the paper. Preparation methods and possibilities of interpretation of studies of carbonate rocks by means of transmission electron microscope are characterized. Some suggestions concerning unification of description of electron microscope image of the studied rocks are given.

LITERATURA

1. Barber D. J., Wenk H. R. — Defects in deformed calcite and carbonate rocks. Electron Microscopy in Mineralogy. Springer Verlag, 1976.
2. Chworowa I. W., Dmitrik A. L. — Elektronomikroskopiczeskoje izuczenije kriemnistych porod i woprosy ich postsiedimientacjonnogo formirowanija. Izdat. „Nauka", 1969.
3. Fischer A. G., Honjo S., Garrison R. E. — Electron micrographs of limestones and their nannofossils, Princeton University Press, 1967.
4. Harvey R. D. — Electron microscope study of microtexture and grain surfaces in limestones Illinois State Geol. Survey, 1966.
5. Krzywobłocka-Laurow R. — Sprawozdanie z analiz w mikroskopie elektronowym i spektrofotometrze w podczerwieni próbek skał typu gez, opok, margli i wapieni. Bad. dla Inst. Geol. (maszynopis) ITB, 1972.
6. Krzywobłocka-Laurow R. — Sprawozdanie z badań w mikroskopie elektronowym mikrostruktury skał wapiennych i krzemionkowych z wierceń rejonu Piotrkowa, Bychawy i Stoków Kowalkowskich. Ibidem, 1976.
7. Krzywobłocka-Laurow R., Ruśkiewicz M. — Wyniki badań wybranych skał węglanowych i krzemiankowych metodami mikroskopii elektronowej. Prz. Geol., 1974 nr 4.
8. Oldershav A. E. — Electron microscopic examination of Namurian bedded cherts. Sedimentology, 1968 no. 4.

РЕЗЮМЕ

В статье рассмотрены вопросы электронной микроскопии применяемой для исследования карбонатных пород для строительной промышленности. Приведена характеристика метода препаратики и рассмотрены возможности интерпретации результатов исследований карбонатных пород в просвечивающим электронном микроскопе. Сделано предложение унификации описания изображения исследованных пород в электронном микроскопе.