

# MINERALIA SLOVACA



ROČNÍK 5 • číslo 4

GEOLOGICKÝ PRIESKUM • Spišská Nová Ves • 1973

Hlavný redaktor — Editor-in-Chief: Ing. Ján BARTALSKÝ  
 Vedecký redaktor — Scientific Editor: RNDr. Pavol GRECULA, CSc.  
 Technický redaktor — Assistant Editor: Ing. Tibor SASVÁRI  
 Odporúčaný redaktor Zborníka — Technical Editor of the Proceedings: Ing. Gejza M. TIMČÁK

Redakčná rada — Editorial advisory Board: Ing. Pavol BUJALKA, RNDr.; Ján BYSTRICKÝ, DrSc.; Ing. Ivan KRAVJANSKÝ, Bartolomej LEŠKO, DrSc.; Ing. Ivan PAGÁČ, RNDr.; Anton PORUBSKÝ, CSc.; prof. Ing. Ladislav ROZLOŽNÍK, CSc.; RNDr. Ondrej SAMUEL, DrSc.; Ing. Ján SLÁVIK, CSc. (predseda redakčnej rady Chairman); RNDr. Ivan ŠARIK, Ing. Milan TAPÁK, prof. RNDr. Cyril VARČEK, CSc., prom. geol. Imrich VARGA

**Zborník prednášok Sympózia o aplikácii medznych vied v užitej mineralógii, geológii a technológii 1972**  
**Proceedings of the Symposium on Interscience Applications in Mineral Science and Technology 1972**

Číslo venované

pamiatke Profesora RNDr. Jána ŠALÁTA (1919-1973)

Issue dedicated

to the memory of Professor Ján ŠALÁT (1919-1973)

OBSAH — CONTENTS

<i>István Cornides — Arpád Kecskés:</i> Niektoré výsledky výskumu výskytu <sup>13</sup> C a <sup>18</sup> O v Karpatскеj oblasti — Some Results of <sup>13</sup> C and <sup>18</sup> O Investigations in the Carpathian Basin	321
<i>Marie Benešová:</i> Vliv experimentálních podmínek termální analýzy derivatografem na možnosti vyhodnocování vícesložkových materiálů — The influence of experimental conditions during thermal analysis by Derivatograph on the possibility of the evaluation of multicomponent mixtures	325
<i>István Dienes:</i> Použitie metód obrazovej analýzy pri detekcii zlomov — Picture processing methods in fault detection	339
<i>Günas Barbery:</i> Stereológia minerálnych zŕn — Stereology of mineral grains	345
<i>Eduard Csineki:</i> Makrostereologický výpočet zásob z vertikálneho rezu prechádzajúceho stredom bloku s ohľadom na susedné paralelné rezy — A macrostereologic ore reserve calculation method using data obtained from vertical geological section across the centre of the body	351
<i>Jozef Hettler — Petr Rajlich:</i> Zpracování semikvantitativních dat trendovou analýzou. — Semiquantitative geochemical data treatment using trend analysis methods	357
<i>Jiří Králík — Zdeněk Weiss:</i> Použití matematických modelů při určování strukturálních parametrů minerálů — Mathematical models for the determination of structural parameters of minerals	367
<i>Zdeněk Ministr:</i> Hodnocení rovinné a prostorové struktury — aplikace v geo-vědách — Methods of 2 and 3 dimensional structural evaluation	381
<i>Philip Haskell:</i> Modelovanie úpravnických procesov použitých tenzorov — The modelling of mineral processes — a tensor approach	401
<i>Hanus Landsperský — Vladimír Topinka:</i> Určení distribuční křivky kulových útvarů z údajů přímkové a plošné analýzy — The determination of size distribution of spherical popula-	



## Sympóziu o aplikácii medzných vied v úžitkovej mineralógii, geológii a technológii

Sympóziu o aplikácii medzných vied v úžitkovej mineralógii, geológii a technológii zorganizovalo Laboratórium pre výskum nerastných surovín Baníckej fakulty Vysokej školy technickej v Košiciach v spolupráci s Domom techniky SVTS a so Slovenskou geologickou spoločnosťou. Konalo sa v Košiciach v dňoch 5.—9. júna 1972 pri príležitosti osláv 20. výročia založenia VŠT.

Cieľom sympózia bolo nadviazať na tradície LVNS, ukázať, ako sa môžu uplatniť smery, ktoré sa v posledných rokoch vyvinuli vo výskume, a uviesť čo najširšie spektrum medzných vied, ktoré možno perspektívne v uvedených odboroch využiť.

Prednášky, ktoré v rámci sekcií odzneli, obsiahli širokú problematiku — metodológiu výskumu a technológie, aplikovanú stereológiu, samočinné spracúvanie



Obr. 1 Otvorenie sympózia v zasadacej sieni MsNV v Košiciach; prejav prof. Šaláta  
The opening of the Symposium; Professor Šalát addressing the general assembly

dát v úžitkovej mineralógii, geológii a technológii, matematické modelovanie, samo-  
činné spracovanie obrazových informácií, úžitkovú holografiu a nové analytické  
metódy a prístroje v aplikovanej mineralógii, geológii a technológii spracúvania  
nerastných surovín.

Oblasť prístrojovej metodiky bola zdôraznená osobitne, pretože bez moderných  
prístrojov nemožno realizovať výskum, ktorého výsledky by zodpovedali požia-  
dávkam dnešnej praxe a potreby. Osobitný dôraz sa kládol na prístroje, ktoré sú  
na domácom trhu a na trhu ostatných socialistických krajín.

Prednášky ukázali, že sú u nás všetky predpoklady na úspešný rozvoj medzných  
vied. Vysoký počet domácich prednášateľov dokumentoval živý záujem o tieto  
odborníky.

V záujme rýchlej publikácie a cirkulácie materiálov sympózia vydáva organizačný  
výbor zborník zo sympózia v spolupráci s redakciou *Mineralia Slovaca* ako riadne  
číslo tohto časopisu.

Zborník obsahuje jednak práce výskumného charakteru, jednak prehľadné práce,  
ktoré podávajú rozbor súčasného stavu v tom-ktorom smere, a napokon práce tech-  
nického charakteru so zameraním na špecifickú metodiku práce.

Organizačný výbor sympózia si dovoľuje čo najsrdečnejšie poďakovať všetkým,  
ktorí sa zaslúžili o úspešný priebeh tohto vedeckého podujatia, za ich obetavú  
pomoc a spoluprácu.

Osobitnú vďaku vyjadrujeme vedeniu Vysokej školy technickej v Košiciach,  
ako aj vedeniu Baníckej fakulty VŠT, Ministerstvu výstavby a techniky SSR, Mi-  
nisterstvu školstva SSR, pracovníkom Domu techniky SVTS a Laboratória pre  
výskum nerastných surovín BF VŠT v Košiciach.

*Prof. RNDr. Ján Šalát †  
predseda sympózia*

## **Symposium on Interscience Applications in Mineral Science and Technology**

The present number of *Mineralia Slovaca* is devoted to papers presented at the  
Symposium on Interscience Applications in Mineral Science and Technology held  
in Košice, Czechoslovakia, from 6th to 9th June 1972. This Symposium was orga-  
nized by the Mineral Research Laboratory in cooperation with the Slovak Society  
for Science and Technology and the Slovak Geological Society as a contribution  
to the 20th anniversary celebrations of the Košice Technical University.

The aim of the Symposium was to promote the penetration of intersciences into  
the mineral field. Thus a significant portion of the papers is devoted to methodology  
and instrumental techniques. The papers cover applied stereology, mineral data  
handling and processing, modelling, holography, image analysis, new analytical  
methods and related fields.

The Organizing Committee hopes to aid the aim of the Symposium by publish-  
ing the Proceedings in *Mineralia Slovaca*, the Journal of the Slovak Geological  
Society.

*Professor Ján Šalát †  
Chairman of the Symposium*

## Acknowledgements

The Organizing Committee gratefully acknowledges the support and help of the Ministry of Development and Technology of the Slovak Socialist Republic, the Rector of the Košice Technical University, the Dean of the Faculty of Mining and the help of all, who cooperated during the organization of the Symposium.

## Симпозиум о применении граничных наук в прикладной минералогии, геологии и технологии

К 20-летию основания Вышней технической школы в Кошицах было организовано симпозиум состоявшееся в днях 5—9 юна 1972-г. Симпозиум было организовано Лабораторией по исследованию минерального сырья при Горному факультету ВТШ, Домом техники Словацкого научно-технического общества и Словацким геологическим обществом.

На симпозиуме было заслушано 39 докладов и сообщений, посвященных вопросам методологии исследования и технологии, прикладной стереологии, самостоятельной обработке данных в прикладной минералогии геологии и технологии, математическому моделированию петрологических и технологических процессов, идентификации и анализе изображений, прикладной голографии а также новым аналитическим методам и приборам в прикладной минералогии, геологии и технологии обработки минерального сырья.

Пользуя возможностью быстрого опубликования, обеспечивающего широкую циркуляцию на симпозиуме заслушанных и обсужденных докладов, Организационный комитет симпозиума в сотрудничестве с Редакцией выпускают этот сборник в виде очередного номера журнала MINERALIA SLOVACA.

Глубокую благодарность за жертвенное сотрудничество и помощь выражает Организационный комитет симпозиума Министерству образования ССР, Министерству строительства и техники ССР, руководящим органам ВТШ и всем работникам Лаборатория по исследованию минерального сырья.

Профессор Др. Ян Я. Ш а л а т  
Представитель симпозиума





Some Results of  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  Investigations in the Carpathian Basin

(2 Figs)

ISTVÁN CORNIDES\* — ÁRPÁD KECSKÉS\*\*

Niektoré výsledky výskumu výskytu  $^{13}\text{C}$  a  $^{18}\text{O}$  v Karpatskej oblasti

Za posledných 20 rokov používania geochemických izotopových metód v geológii a v geochémii sa oblasť ich využitia značne rozšírila. Okrem izotopovej analýzy Pb sa najdôležitejším stala analýza C a O.

Práca podáva opis charakteru metódy a príklady použitia hlavne aplikácie analýzy na  $^{13}\text{C}$  a  $^{18}\text{O}$  v rámci výskumného programu maďarského Banického výskumného ústavu v Budapešti. Riešili sa hlavne tieto problémy:

1. Genéza  $\text{CO}_2$  na Slovensku a v Maďarsku.
2. Vplyv magmatických procesov na izotopové zloženie sedimentárnych karbonátových hornín.
3. Hydrologický výskum za pomoci merania obsahu  $^{18}\text{O}$  v prírodných vodách.

Okrem diskusie o metódach interpretácie izotopových údajov sa práca dotýka aj problémov hmotovej spektrálnej analýzy s vysokou presnosťou.

During the last twenty years, the isotope geochemical methods have come into use in a rather wide field of geological and geochemical research. These methods are based on the measurement of the relative abundance of the stable isotopes of various elements in geological systems.

The amount of *radiogenic* isotopes is continuously increasing with geological time and thereby information is presented about the age of the rocks containing them.

Sometimes there are some local non-time-bound variations in the relative abundance of the *stable non-radiogenic* isotopes, i. e. small but significant differences between the isotope ratios of a given element, measured in different geological systems. These isotope ratios can be, therefore, considered and used for isotope labelling of the given system, or geological material. As an important example we mention the carbon isotope ratio  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  of carbonaceous materials of organic and inorganic origin, which in the latter case is higher by about 20%, or more.

The application of isotope labelling to investigate physical, chemical, biological, or technological processes has been a common practice for a long time. It is obvious, however, that this *stable isotope tracer technique* cannot be used in this way for the study of geological processes and systems, due to their vast space and time dimensions. Geological isotope labelling can be brought about only by Nature itself. The observed isotope enrichments (or depletions) were produced by natural pohe-

\* István Cornides, Hungarian Mining Research Institute, Budapest

\*\* Árpád Kecskés, Katedra fyziky, Pedagogická fakulta, Nitra

mena, i. e. by fractionating geological processes. The materials labelled in this way can be distinguished from other similar substances and their course in subsequent geological processes can be followed.

The use of the tracer techniques in geology cannot be, accordingly, designed in advance, and the phenomena that can be studied, are the result of past processes. On the other hand, the encoded informations always include the labelling process itself, whose important parameters can be frequently deduced from the measured isotope ratios. From the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotope ratio of carbonate rocks for example, either the temperature of formation, or the type of water from which the rock was precipitated, can be determined. To derive as much informations from the isotopic data as possible, it is desirable to consider also all classical geological information about the problem in question. Further it is of great advantage if isotope ratios of two different elements of the same system are measured. Usually the isotope analysis of both the oxygen and the carbon content of rocks is carried out to ensure a more reliable interpretation of the results.

The isotope analysis of hydrogen as second element should be carried out alongside with that of oxygen in the case of water samples, and the  $^{13}\text{C}$  abundance determinations in hydrocarbons should be supplemented by deuterium measurements.

In our present geochemical research program the following problems are included

1. The origin of the carbon dioxide in gas outbursts occurring in the north Hungarian coal-field.
2. The origin of the carbon dioxide in South Slovakian and North Hungarian mineral waters. (This investigation is now being gradually extended to the whole Carpathian basin.)
3. Some problems of the mechanism of the formation of ore veins in the Mátra mountain.
4. Changes in the carbon and oxygen isotope ratios due to processes connected with volcanic activity.
5. Investigation of the isotopic composition of surface waters as an aid to the solution of some hydrological problems.
6. Isotope geochemistry of the south Hungarian oil-fields.

As it may be seen, some of these problems are of direct (or indirect) importance for both the Hungarian and Slovak geological research, and, to some extent, for our knowledge of the geology of the whole Carpathian basin as well. In the rest of this paper some of our results in these fields will be dealt with.

First of all, however, the used *measuring techniques* are to be briefly outlined. As the changes (or differences) of the isotope ratios in Nature are mostly very small, a highly sensitive and precise method is required. Isotope geochemistry and its progress has been therefore always depending on *mass spectrometry*, and even at present we have no other means to measure the fine variations of isotope ratios. The potentialities of mass spectrometry in this field can be fully exploited by measuring the two isotope currents simultaneously (double collector method) and determining directly their ratio (compensation method), which is then compared with the isotope ratio of a standard measured side by side with each sample (relative method). The final result is the so called delta value:

$$\delta = \frac{R_s - R_{st}}{R_{st}} \cdot 1000\%$$

where  $R_s$  and  $R_{st}$  are the isotope ratios (e. g.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  or  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) of the sample



and standard, respectively. The accuracy of our measurements carried out in this way on a VARIAN MAT M-86 mass spectrometer was on the average  $\sqrt{0,2\%}$ , the reproducibility being limited mainly by the isotropy of sample chemistry. The oxygen isotope composition of the water samples was determined as the isotope ratio of  $\text{CO}_2$  samples (equilibrated beforehand with water). All the results of our isotopic investigations are given as per mil deviations from the PDB standard except for the oxygen isotope ratios of waters for which the SMOW standard was used.

Our first isotope geochemical problem was a practical one, presented by the mining industry. The accompanying phenomena of the gas outbursts in the Tiribes pit of the Nógrád Coal Mines (Northern Hungary) exhibited some characteristic differences against those observed in other coal-fields endangered by carbon dioxide outbursts (Mecsek mountains, Southern Hungary and Upper Silesia, Poland). A difference in the type of genesis of the outbursting gas was considered as a possible explanation. Our  $^{13}\text{C}$  investigations have clearly shown that the carbon isotope ratio of the  $\text{CO}_2$  gas contained in the gaseous water outbursts and in the underground water in the Tiribes pit is different from that of the coal layers and hydrocarbon occurrences in this area to an extent that definitely excludes the possibility of common origin with these carbonaceous substances and even of any organic origin. On the other hand, for all carbon dioxide occurrences in Northern Hungary, (including the  $\text{CO}_2$  content of mineral waters), we have found practically the same isotope ratio, i. e. a spread of the delta values of only 4 per mil (I. CORNIDES, 1970).

These investigations were later extended (in cooperation with the Dept. of Physics, College of Pedagogy, Nitra, Slovakia) to the neighbouring areas of Southern Slovakia and even to more remote regions (Trenčín, Low Tatras). The black dots on the map (Figure 1.) show the places of sampling in Slovakia. Recently some mineral



Fig. 1

water samples collected in the surroundings of Székesfehérvár (Western Hungary) were analysed, too. The results obtained are very interesting, as they indicate the same inorganic type genesis of carbon dioxide for the whole upper part of the Carpathian basin, although geological considerations have, in many places, led to presume their organic origin (I. CORNIDES and A. KECSKÉS, 1971). In Figure 2. the practically identical narrow interval of the delta  $^{13}\text{C}$  values are characteristic for both Slovakia and Hungary in contrast with the incomparably wider intervals found by

similar investigations of natural gas occurrences in Western countries (W. A. HODGSON, 1966.) and  $\text{CO}_2$  occurrences in waters in the Soviet Union (E. H. GALIMOV, 1969). To distinguish between the two possible inorganic origins, i. e. between magmatic origin and metamorphism of carbonate rocks is, of course very difficult and will require a great deal of careful and complex research work (I. CORNIDES and T. SÜLT, 1970).

The  $^{18}\text{O}$  investigation of a series of calcite samples taken from a hydrothermal ore vein in the Mátra mountain has shown that as it was expected the temperature of the hydrothermal solution had not been constant. On the other hand, we ob-

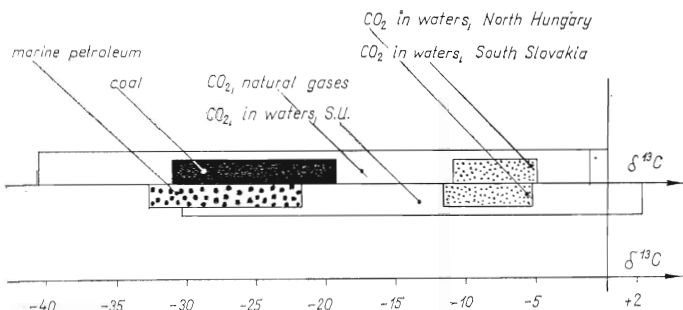


Fig. 2

that the formation of this vein took place in two steps with an intervening dilatation of the hanging side. (I. CORNIDES and J. KISS, 1966.)

Up to now, about two years work was expended on a systematic investigation of the changes of the carbon and oxygen isotope ratios that had taken place in limestones neighbouring to the magmatic (andesite) masses of the Mátra mountain. The first series of measurements displayed an apparently simple relation between the delta  $^{13}\text{C}$  value and the distance from the andesite layer, with the most negative values near to the contact, and an approximately exponential change back to the normal value  $+1.5 \dots + 2.0$  at the unaffected limestone. The range of this isotope ratio shift effect was estimated to be about 200... 250 m in the investigated area. Further experiments showed, however, that the situation is even more complicated, due to the fact, that this change of the isotope ratios had been influenced also by several physical and chemical processes. At present we are attempting, (partly by experiments), to elucidate the details of this problem (I. CORNIDES and J. KISS, 1971). In our opinion this field of isotope geochemistry deserves more attention, than it was given up to now (of P. DEINES and D. P. GOLD, 1969.).

#### Acknowledgements.

Our thanks are due to Dr. J. KISS, (Eötvös Loránd University, Budapest) for his helpful cooperation and many valuable discussions.

#### REFERENCES

- CORNIDES, I. 1970: Some remarks concerning the origin of the carbon dioxide content of our mineral waters based on  $^{13}\text{C}$  isotope analyses. *Hidról. Közl.* (Budapest) 50, No. 11, p. 520—523.
- CORNIDES, I. — KECSKÉS, Á. 1971: The origin of the carbon dioxide content of mineral waters in Southern Slovakia and Northern Hungary according to the  $^{13}\text{C}$  isotope content. *Geol. práce SAV* (Bratislava) No. 56, p. 27—33.
- CORNIDES, I. — KISS, J. 1966: The temperature of formation of the ore vein in the Central Mátra as calculated from the relative abundance of the  $^{18}\text{O}$  isotope. *Földt. Közl.* (Budapest) 96, No. 1, p. 43—50.
- CORNIDES, I. — KISS, J. 1971: Changes of the carbon and oxygen isotope ratios during processes connected with magmatism. *MTA X. Oszt. Közl.* No. 2—4, p. 313—320.
- CORNIDES, I. — SÜLT. T. — 1970: New results of the investigation of the  $\text{CO}_2$  gas occurrences in the Tihóbes pit. *Bányászati és Kohászati Lap.* (Budapest) 103, No. 12, p. 817—824.
- DEINES, P. — GOLD, D. P. 1969: The change in carbon and oxygen isotopic composition during contact metamorphism of Trenton limestone by the Mount Royal pluton. *Geochim. et Cosmochim. Acta* (London) 33, No. 3, p. 421—424.
- HODGSON, W. A. 1966: Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, (London) 30, No. 12, p. 1223—1234.
- GALIMOV, E. M. 1969: Die Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs in den Gasen der Erdkruste, *Z. angew. Geol.* (Berlin) 15, No. 2, p. 63—71.

tained two temperature maxima for each vein cross section instead of only one, that would correspond with the general views on vein formation processes. The existence of two maxima strongly supports the hypothesis of Kiss, who on the basis of lithological evidences, assumed

## Vliv experimentálních podmínek termální analýzy derivatografem na možnosti vyhodnocování vícesložkových materiálů

(8, obr. a 11 tab. v textě)

MARIE BENEŠOVÁ\*

The Derivatograph gives mineralogically acceptable results also in cases where simple thermal curves could not be interpreted even semiquantitatively. This happens mainly in case of mixtures where the characteristic reactions for single components are partially overlapping. Two factors were found to affect strongly the thermal decomposition and the shapes of the curves: the sample weight and the heating rate. The peaks of different reactions are influenced to a different degree. The influence of the porosity (i. e. of the compression rate of the sample) is often overestimated. The fundamental requirement for a quantitative analysis of mixtures is the exact identification of individual components which cannot be carried out solely on the basis of the DTA.

Velké rozmanitosti nerostných surovin a jejich různorodý charakter vyžadují použití případ od případu zcela rozdílné pracovní metodiky, chceme-li zjistit jejich kvantitativní minerální složení, a je mnoho případů, kdy i semikvantitativní stanovení je obtížné nebo zcela nemožné. Jde zvláště o ty případy, kdy jednotlivé složky jsou mineralogicky nebo chemicky příbuzné: mají podobnou krystalovou strukturu, jsou tvořeny týmiž prvky atd. Takovéto potíže bývají např. při mineralogickém hodnocení úpravnických odpadů, jež jsou tvořeny směsmi karbonátů, jílových minerálů, slídnatých minerálů, křemene atd. Nebo při hodnocení úpravnických koncentrátů, je-li užitečný prvek vázán na více minerálů.

Jednou z metod, používanou při řešení těchto problémů, je termální analýza. Pod tímto pojmem rozumíme v mineralogické praxi dvě klasické metody, diferenční termickou analýzu DTA a termogravimetrickou TG. Prvá je v praxi hojně rozšířena k identifikačním účelům a uvedenou problematikou se zabývala řada autorů, např. F. H. NORTON (1939), GRIM (1947, 1953), C. W. BECK (1950), L. G. BERG — I. S. RASSONSKAJA (1950), K. A. ROWLAND — D. R. LEWIS (1951), R. L. STONE (1952), R. C. MACKENZIE (1957), V. P. IVANOVVA (1961) aj. Méně často se používá křivek DTA ke kvantitativnímu hodnocení minerálů, pro něž je základem plocha vrcholu ohraničená nulovou linií. Počítá se množství tepla připadající na plošnou jednotku, přičemž se užije srovnání s kalibrační látkou, která poskytuje reakci se známým teplotním zbarvením. Kvantitativním vyhodnocováním DTA se dříve zabývali např. tyto autoři: J. MATĚJKA (1922), J. ORCEL (1936), G. M. SCHAFER — M. B. RUSSEL (1942), L. G. BERG (1945), R. GROMSHAW — A. L. ROBERTS (1953), VAN DER MAREL (1956), J. NEUŽIL (1959) aj.

Ing. Marie Benešová, Ústav pro výskum rud, Praha



Kvantitativní termická analýza za pomoci samotné DTA křivky bývá po technické stránce dosti složitou a poměrně nepřesnou záležitostí.

Velké potíže nastávají, dochází-li k překrývání dvou vrcholů. Z uvedených a dalších důvodů se mnozí autoři dívají na použití DTA křivek ke kvantitativním účelům skepticky. Při dešifraci jednoduché váhové křivky však vznikají často těžkosti i v případě monominerální látky. Váhová křivka nezaznamenává všechny termické efekty, ke kterým může dojít při zahřívání zkoumané látky. Např. polymorfní přeměny neregistruje, neboť se neprojevují ztrátou váhy. Z těchto důvodů se jeví zcela samozřejmá myšlenka souběžné aplikace obou metod. Přesto byla po celá desetiletí aplikována buď jedna, nebo druhá metoda, čímž se pracovníci v případě aplikace prvé metody zříkali možnosti přesně vážit a v případě aplikace druhé metody zase možnosti zkoumat změny stavu, které nejsou doprovázeny váhovými změnami. Tuto okolnost lze vysvětlit tím, že porovnávání výsledků obou metod je spojeno se závažnými obtížemi — např. rozdíly charakteristických teplot u DTA bývají o 50 — 100 °C vyšší než u TG, neboť při DTA se měří teplota v inertu nebo ve vzorku, při TG v peci. Tuto potíž lze odstranit zhotovením záznamu funkce DTG — *derivované termogravimetrické křivky*. Tato funkce je grafickým vyjádřením derivace funkce změny váhy zkoumané látky dle teploty. Napomáhá ke kvantitativnímu i kvalitativnímu vyhodnocení základní křivky TG. Tak těsně za sebou následující reakce, které na křivce TG splývají, se na křivce DTG od sebe oddělí a dají se zřetelně odlišit. Pomocí DTG křivky lze kvantitativně vyhodnotit i TG křivky neurčitěho průběhu. Promítneme-li minimum spadající mezi dvě maxima na křivku TG, můžeme dost přesně stanovit, jaká váhová změna připadá na ten který úsek. Automatický společný záznam všech popisovaných křivek (DTA, TG i DTG) a navíc tepelné křivky jako funkce času umožňuje zařízení vyvinuté v padesátých letech v Maďarsku a popisované v literatuře (PAULIK 1958, 1960) jako *derivatograf*. Jak dalece a za jakých podmínek jsou reálné předpoklady možnosti kvantitativních stanovení za pomoci tohoto přístroje, jsem se pokusila systematickým sledováním vyšetřit.

### Pracovní postup

Uměle byly připraveny směsi minerálů o známém složení a podrobeny termické analýze. Získané kvantitativní údaje byly srovnávány se skutečností. K danému účelu byly vybírány takové minerály, které při zahřívání do 1000° vykazují váhové změny a které bývají součástí takových přírodních směsí nebo úpravnických produktů, jejichž kvantitativní hodnocení činí potíže a není dost dobře proveditelné jinými metodami. Minerály k pokusům byly získány dílem na příslušných lokalitách, dílem byly věnovány katedrou silikátů VŠCHT a katedrou sedimentární petrografie KU. Jejich čistota byla vždy ověřována jak mikroskopicky, tak rentgenograficky. Získané údaje byly srovnávány s literárními (J. KONTA 1957, R. E. GRIM 1953). Minerály použité k pokusným účelům byly v dalším uvažovány jako standardy a veškeré výsledky vztahovány na ně (příslušný minerál reprezentoval vždy 100 %, i když nebyl stoprocentně čistý). Při přípravě umělých směsí bylo dbáno předně na dokonalou *homogenizaci*, aby nevznikaly chyby v důsledku nedokonalého promíšení vzorku. Dříve než bylo přikročeno ke sledování vlivu různých faktorů, byla zjišťována reprodukovatelnost jednotlivých křivek. Za zcela shodných pracovních podmínek byly vždy 3x za sebou analyzovány následující minerály: illit z Ilfinaoř, kaolinit 100 mg, citlivost DTA, DTG 1,5, rychlost ohřevu 10° min.  
Získané výsledky:

materiál	váhový úbytek v %			Ø	prům. odchylka
	1.	2.	3.		
illit	9,25	9,75	9,50	0,17	9,50
kaolinit sedl.	14,25	13,50	14,20	13,98	0,32
kaolinit kadaň.	11,87	12,50	11,75	12,04	0,30

Reprodukovatelnost výsledků (termogravimetrie) vyjádřená průměrnou relativní odchylkou činí 2,1 %. Zahrnuje jak reprodukovatelnost metody, tak případnou nehomogenitu vzorků. Reprodukovatelnost křivky DTA a DTG je velmi dobrá. Teploty odpovídající vrcholům jednotlivých reakcí jsou zcela shodné, rovněž teplotní interval, ve kterém příslušné reakce probíhají, se naprosto nemění.

### Sledování vlivu experimentálních podmínek na získané tepelné křivky

V ideálním případě jsou odchylky DTA křivky od nulové linie určeny pouze velikostí endotermního nebo exotermního efektu. Avšak ve skutečnosti na ně mají vliv různé faktory, jež jsou jednak dány konstrukcí přístroje, vlastnostmi zkoumané látky (tepelná vodivost, disperznost, specifické teplo), jednak vlastní pracovní technikou. Faktory, jež jsou dány konstrukcí přístroje, budou při sledování vynechány, neboť pracovní podmínky jsou v tomto směru stále konstantní (umístění kelímku v peci, hloubka ponoru termočlánku na dně kelímku atd.). Co se týče faktorů daných vlastnostmi zkoumané a srovnávací inertní látky, je obecně známo, že mají být co nejpodobnější. V našem případě byl u směsi jílových minerálů používán pálený kaolinit, v případě materiálů s větším obsahem karbonátů  $Al_2O_3$ . Byly číněny pokusy i s opačným použitím, avšak výsledek se téměř nelišil. Zdá se, že tento faktor nepůsobí zvláště pronikavě.

Hlavní pozornost byla zaměřena na vlivy, jež jsou dány technikou práce. Byl sledován vliv *rychlosti ohřevu*, *velikosti navážky*, *stlačení vzorku*, *volby citlivosti metod*.

### Rychlost ohřevu

Vliv tohoto faktoru byl ověřován opět na různých vzorcích při třech použitých rychlostech: 5 °C/min, 10 °C/min, 18 °C/min. Menší rychlost než je 5 °C/min. nebyla uvažována, neboť v praxi k danému účelu nevyhovuje pro velké nároky na čas.

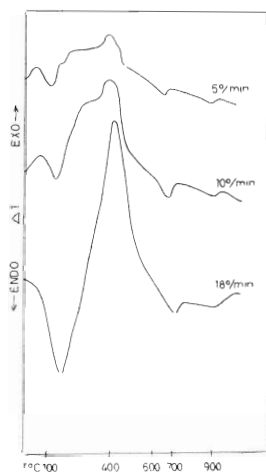
Výsledky jsou následující:

V případě vzorku kuzmického montmorillonitu činí váhový úbytek do 1000 °C pro jednotlivé rychlosti: 14,75; 14,25; 14,0 %.

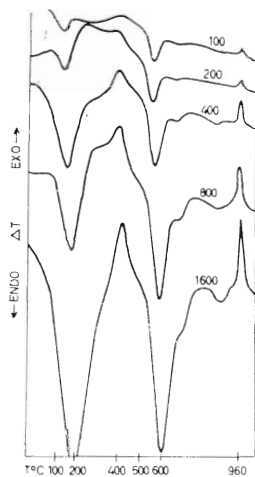
V případě vzorku sedleckého kaolinitu činí váhový úbytek do 1000 °C pro jednotlivé rychlosti: 14,75; 14,25; 14,0 %.

Jak je vidět, dochází ve všech případech se *stoupající* rychlostí ohřevu ke *snižování* váhového úbytku. Třebaže diference jsou téměř v mezích reprodukovatelnosti výsledků, je pozoruhodná shoda sestupné tendence získaných hodnot. Na DTA křivce ve všech případech lze se *stoupající* rychlostí pozorovat posun vrcholů ve prospěch vyšších teplot za současného zvětšování jejich amplitud a rozšiřování základů

vrcholů. Důvodem je větší tepelný spád uvnitř vzorku, případně posunutí reakční rovnováhy v důsledku zvýšené tvorby plynů, které nestačí být nahrazeny vzduchem difundujícím do vzorku a zpomalují rychlost reakce. Výchytky různých reakcí jsou změnou rychlosti zahřívání různě ovlivňovány. Tato okolnost zřejmě závisí na kinetice reakcí. Reakce s velkou kinetickou energií jsou ovlivňovány méně než reakce s malou kinetickou energií (např. oxidace organických látek). Na obr. 1. jsou jako příklad uvedeny DTA křivky kuzmického montmorillonitu získané při různých rychlostech ohřevu, ale jinak za zcela stejných podmínek: navážka 400 mg, citlivost TG 100 mg, citlivost DTA a DTG 1,5. Vrchol první endotermní reakce, odpovídající dehydrataci montmorillonitu, se posouvá ze 130° postupně na 140° a 180° C (při rostoucí rychlosti). Obdobně vrchol exotermní reakce, odpovídající hoření příměsi organické substance, se posouvá ze 400° postupně na 420° a 460°. Vrchol druhé endotermní reakce, odpovídající dehydroxylaci montmorillonitu, z 650° na 670° a 690°. Vrchol poslední endotermní reakce, představující rozpad mřížky montmorillonitu, se již neposouvá, je konstantně při 995°. Obdobně je tomu v případě kaolinitu. Endotermní reakce se posouvá z 540° na 560° a 600°, exotermní reakce je beze změny při 960°.



Obr. 1. DTA křivky kuzmického montmorillonitu získané při různých rychlostech ohřevu. Fig. 1. The DTA curves of montmorillonite from Kuzmice (different heating rates).



Obr. 2. Křivky DTA pro směs 50 % kaolinitu + 50 % montmorillonitu získané při stoupajících navážkách. Fig. 2. DTA curves of a 1 : 1 mixture of kaolinite and montmorillonite (increasing sample weight).

Výsledky pokusů ukazují, že použití *velké* rychlosti ohřevu má tu nevýhodu, že se *zmenšuje* rozlišovací schopnost DTA. Jednotlivé tepelné efekty rychle po sobě jdoucí se nestačí event. zaregistrovat nebo v důsledku rozšíření základů vrcholů se mohou překrývat, což má za následek znesnadnění dešifrace záznamu. Identifikace složek ve směsi je tím velmi ztížena, a nelze tudíž provést ani správné kvantitativní vyhodnocení. Při rychlosti ohřevu 10 °C/min. je rozlišovací schopnost již dobrá; je to obecně nejpoužívanější rychlost ohřevu. Menší rychlosti mají speciální použití, při kvantitativních rozbořech jsou zbytečné pro svoji časovou náročnost.



## Velikost navážky

V průběhu dosavadní praxe se tento faktor jevil nejvýznamnějším. Byla mu tedy věnována náležitá pozornost. Tepelnému rozkladu byly podrobovány různé minerály, event. jejich směsi, ve stoupajících navážkách za jinak zcela shodných pracovních podmínek s výjimkou protiváhy (citlivost TG), která byla přizpůsobována navážce, a porovnávány výsledky, získané vyhodnocením jednotlivých křivek.

Výsledky získané při hodnocení směsi 50 % sedleckého kaolinitu  $\sqrt{}$  50 % montmorillonitu z lokality Sepka jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2

navážka mg	váhová ztráta %	teplota vrcholů °C		
		1. minim.	2. minim.	3. minim.
100	15,40	120	545	660
200	16,25	130	550	665
400	16,25	140	560	665
800	16,87	160	575	670
1600	16,87	170	590	675

Z výsledků Tb křivek je patrné, že vhodný úbytek stanovený na základě 100 mg navážky vybočuje z řady obdobných výsledků získaných za pomoci ostatních TG křivek. Uvažujeme-li tento výsledek, je průměrná relativní odchylka větší než odpovídá reprodukovatelnosti metody (činí 2,5 %). Jestliže tento výsledek neuvažujeme, jsou hodnoty v mezích reprodukovatelnosti ( $\Phi$  relat. odchylka 1,8 %). Na křivkách DTA je zřejmý posun vrcholů do vyšších teplot. Prvá endotermní reakce odpovídá dehydrataci montmorillonitu (je nejvíce navážkou ovlivňována), druhé minimum odpovídá dehydroxylaci montmorillonitu (viz obr. 2).

Pro srovnání ještě uvádíme výsledky získané tepelným rozkladem různých navážek kadaňského kaolinitu:

Tab. 3

navážka mg	váhová ztráta %	teplota vrcholů °C	
		endotermní	exotermní
100	12,40	550	955
200	13,35	560	955
400	12,50	570	955
800	12,75	600	955
1600	12,62	620	955

Váhová ztráta odpovídající nejmenší navážce je opět nejnižší, výsledky však leží v mezích reprodukovatelnosti – průměrná relativní odchylka činí 2,04 %.

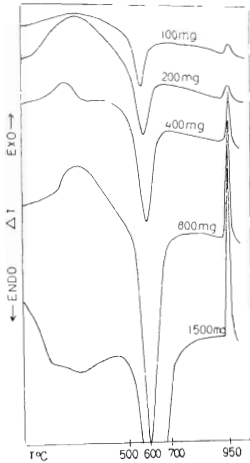
Na křivkách DTA (obr. 3) je opět *posun vrcholů* k vyšším teplotám u endotermní reakce, teplota vrcholu odpovídajícího exotermní reakci se nemění. Porovnáme-li výsledky s předchozími, je vidět dobrá shoda v teplotách vrcholů získaných pro tutéž reakci při stejném obsahu sledované látky bez ohledu na celkovou navážku vzorku. Např. pro navážku 400 mg, obsahující 200 mg kaolinitu (viz obr. 2), je teplota endotermní reakce táž jako pro 200 mg navážku čistého kaolinitu (viz obr. 3). Zjištěné skutečnosti platí obecně, tedy i pro jiné minerály, z nichž jako příklad uvedu ještě kalcit. Byl sledován ve směsích s montmorillonitem. Při celkové navážce

Tab. 4

obsah $\text{CaCO}_3$ ve směsi v %	váha v mg	teplota vrcholu v °C
5	20	740
10	40	760
25	100	805
50	200	835

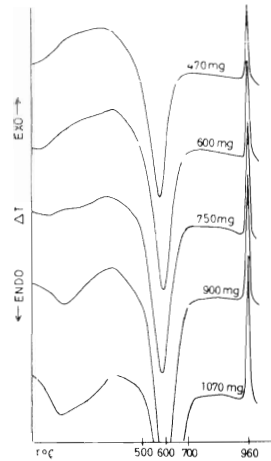
400 mg činilo zastoupení kalcitu 5, 10, 25, 30 %. S klesajícím množstvím kalcitu ve směsi klesala teplota vrcholu odpovídajícího disociaci  $\text{CaCO}_3$ , jak uvedeno v tab. 4.

Teplota příslušného vrcholu pro navážku 300 mg čistého kalcitu činila 900 °, pro navážku 750 mg 940 °C.



Obr. 3. Křivky DTA pro kadaňský kaolinit — stoupající navážky.

Fig. 3. DTA curves of kaolinites from Kadaň (increasing sample weight).



Obr. 4. Křivky DTA pro kaolinit — sledování vlivu stlačení vzorku cestou stoupající navážky v konstantním objemu.

Fig. 4 DTA curves of kaolinite (increasing sample compression).

Z uvedených výsledků je zřejmé, že se *stoupající* navážkou látky *roste* teplota odpovídajících si vrcholů a naopak klesá se *zmenšujícím* se množstvím příslušné látky. Teplota, při níž nastává vyvrcholení určité reakce, je pro dané množství látky charakteristická, nezáleží na tom, zda je přítomna ve směsi, nebo v čisté formě. Neznalost skutečnosti může znesnadnit dešifraci získaných záznamů i při znalosti kvalitativního složení směsi. Vzhledem k tomu, že DTG křivka, za jejíž pomoci se provádí kvantitativní vyhodnocování, má obdobný průběh jako příslušná DTA křivka, je znemožněno i toto. Posouvání vrcholů není *jediná* změna DTA křivky, ke které dochází vlivem změny navážky. Současně dochází ke zvětšení plochy a výšky příslušných maxim a minim — rozšiřuje se interval, v kterém reakce probíhá. Jmenované skutečnosti lze vysvětlit následujícím způsobem: Mezi pevnou a plynnou

fází se ustanovuje rovnováha, jež je určena při dané teplotě parciálním rozkladným tlakem vznikajícího plynu. Snižujeme-li tento tlak odváděním plynu z reakčního prostředí, rozklad se urychlí. Čím je určitá složka ve směsi zastoupena méně, tím snadnější je unikání vznikajících plynů a naopak. V důsledku rozšíření základů vrcholů dochází u směsi dále k překrývání charakteristických reakcí. Ze získaných výsledků vyplývá, že není radno používat větší výchozí navážky, než je 800 mg. DTA poskytuje tím „činitelnější“ výsledky, čím je váha analyzovaného vzorku nižší. Snižování navážky však má své meze, neboť extrémním snižováním stoupají nároky na citlivost přístroje. V našem případě se jeví touto krajní možností navážka 100 mg. Při této navážce je nutno používat nejnižší protiváhu, tj. 20 mg, jež má za následek zpravidla nižší hodnoty při odčítání z TG křivky a jim odpovídající menší obsahy, než ve skutečnosti jsou. *Optimální* se jeví navážka 400 mg.

### Stlačení vzorku

Faktor nazývaný někdy prosita bývá obecně považován za nejdůležitější. Rovněž naše dosavadní výsledky se zdály tomu nasvědčovat. Byl tedy sledován zvláště pečlivě, a to dvojím způsobem:

- 1, za konstantního objemu bylo podrobováno termické analýze stoupající množství vzorku;
- 2, vzorek o konstantní navážce byl mísen s rostoucím množstvím inertní látky ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); tímto rozředěným vzorkem byl kelímek opět plněn.

K pokusům byl zvolen sedlecký kaolinit, neboť tento materiál byl nejčastěji sledován a je možnost jednoduchého porovnání výsledků.

Ad 1. Při prvé analýze byl naplněn kelímek volně nasýpaným kaolinitem, při dalších pokusech byl tentýž objem vyplňován rostoucím množstvím vzorku. Maximální množství, které se do daného objemu vešlo, činí 1070 mg. Výsledky uvádí tab. 5

Tab. 5

váha vzorku v daném objemu mg	teplota vrcholů		váhová ztráta %
	endo	exo	
470	575	960	13,7
600	580	960	13,5
750	585	960	13,6
900	600	960	13,8
1070	610	960	13,8

Ad 2. Navážka 470 mg kaolinitu, odpovídající množství, které volně vyplňuje celý objem užívaného kelímku, byla dokonale promíšena s přísadkou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tento činil postupně 100, 200, 300, 400, 500, 600 mg. V celém objemu bylo tedy vždy stejné váhové množství aktivní látky za různého tlaku rozmístěno stejnoměrně v celém prostoru. Výsledky jsou uvedeny v tab. 6.

Z obou způsobů sledování vlivu stlačení vzorku je zřejmé, že TG křivka *není* ovlivněna klesající prositou vzorkou. Získané váh. úbytky jsou v obou případech v mezích reprodukovatelnosti. Zcela rozdílná je situace co se týče křivky DTA. Zatímco při prvním pokusu dochází k obdobným změnám na DTA křivce jako při sledování vlivu velikosti navážky (obr. 4), při druhém pokusu se DTA křivka prakticky

Tab. 6

množství přidávaného Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> v mg	teplota vrcholů		váhová ztráta %
	endo	exo	
100	580	960	14,2
200	580	960	14,0
300	580	960	13,6
400	580	960	14,0
500	580	960	14,3
600	580	960	13,8

nemění, třebaže vzorek byl za pomoci intertu postupně přechován až do přibližně stejné míry, jako při prvním pokusu. Z uvedených poznatků vyplývá, že *rozhodující* význam nemá *stlačení vzorku*, nýbrž *zvýšené množství aktivní látky*, se kterým je stlačení zpravidla spojeno. O tom svědčí též relace v posunu teplot mezi výsledky v tab. 3 a 5.

Výsledky pokusů s jinými minerály byly obdobné. Např. siderit, jenž byl sledován ve třech dostatečně odlišných navážkách tím způsobem, že v jednom případě byl vždy sypaný zcela volně a ve druhém případě maximálně upěchován, poskytuje následující výsledky (tab. 7).

Tab. 7

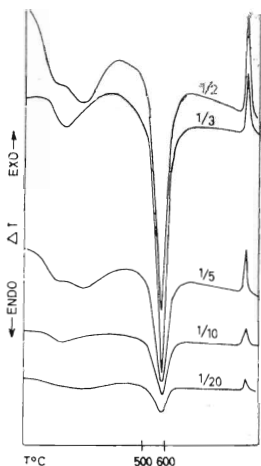
navážka mg	poréznost	teplota vrcholů		váhový úbytek v %
		endo	exo	
400	vol. sypaný	520	560	34,0
400	upěchovaný	520	560	33,5
750	vol. sypaný	540	600	32,6
750	upěchovaný	540	600	33,4
3000	vol. sypaný	580	775	33,0
3000	upěchovaný	580	775	32,6

Váhové úbytky jsou v mezích reprodukovatelnosti ( $\Phi$  relat. odchylka činí 1,4 %). Křivka DTA poskytuje stejné výsledky pro určitou navážku bez ohledu na to, zda byl vzorek přechován, nebo ne. Toto zjištění má význam, neboť nemusí být věnována pozornost způsobu plnění kelímku vzorkem. Je pozoruhodné, že většina autorů citovaných úvodem faktor stlačení tolik přeceňuje (R. C. MACKENZIE 1957). Význam vlivu stlačení vzorku popírá naopak pouze LEHMANN (1955) a P. L. ARENS (1951).

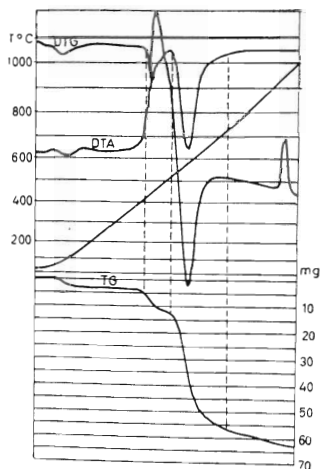
### Volba citlivosti

Jednotlivé funkce je možno sledovat při různých citlivostech, které se dají měřit v širokých mezích. Pro DTA a DTG byly postupně použity citlivosti 1/2 1/3, 1/5, 1/10, 1/20 a učiněno několik pokusů s různými materiály. V tab. 8 jsou uvedeny výsledky pro směs 50 % křemene / kaolinitu. Výchozí navážka byla konstatně 400 mg, citlivost TG 100 mg, rychlost ohřevu 10 °-min.

Teploty odpovídající na DTA křivkách vrcholům reakcí jsou stále stejné, vrcholy jsou však se stoupající citlivostí hlubší, ale zároveň mají širší základny, což znesnadňuje dešifraci záznamu (obr. 5) v případě směsí složek s větším počtem tepelných efektů, jak bylo již dříve řečeno. V případě přítomnosti složek s málo výraz-



Obr. 5. DTA křivky pro směs křemene + kaolinitu při použití různých citlivostí metody.  
Fig. 5. DTA curves of a quartz — kaolinite mixture (for different sensitivity ranges).



Obr. 6. Derivatografický záznam pro směs 30 % chloritu + 70 % kaolinitu.  
Fig. 6. The Derivatogram of a mixture of 30 % chlorite and 70 % kaolinite.

nými vrcholy, např. illitu, je použití *nižších* citlivostí (1/10, 1/20) *nevhodné*, neboť vrcholy jsou stěží zaznamenatelné. Naopak použití nejvyšších (1/2) citlivostí je *vhodné* pouze v případech *nízkých* navážek nebo nevýrazných tepelných efektů. Při použití nízkých citlivostí dochází zpravidla k podhodnocení obsahu sledované látky. Souvislost mezi užitou citlivostí DTA, DTG a váhovou křivkou není na prvý pohled zřejmá, avšak je dána způsobem odčítání z TG křivky, které se provádí za pomoci DTG křivky (spuštěním kolmic z okrajových bodů vrcholů na TG křivku). Při malé citlivosti jsou vrcholy velmi úzké, a v důsledku toho jsou úseky vymezené na TG křivce kolmicemi menší, a tím je i jejich kvantitativní vyhodnocení nižší.

V tab. 8. např. hodnota odpovídající citlivosti 1/20.

Tab. 8

citlivost DTA, DTG	váh. úbytek odpov. endo reakcí v %	vypoč. % kaolinitu na zákl. váh. úbytku
1/2	6,08	50,6
1/3	6,16	51,3
1/5	5,83	48,5
1/10	5,83	48,5
1/20	5,75	47,8

Volba citlivosti TG křivky je do značné míry vázána velikostí výchozí navážky. Např. při 400 mg navážce, při předpokládaném obsahu kalcitu 50 %, není možno volit nižší citlivost (protiváhu), než je 100 g. Nejvyšší citlivosti, tj. 20 mg, se doporučuje vyhnout, neboť křivka TG v tom případě zachycuje nejrůznější vnější vlivy. Na druhé straně použití nízkých citlivostí, jmenovitě 500 mg, má své nevýhody — nepřesné odčítání, neboť nejmenší dílek v tom případě odpovídá 5 mg.

Někdy se mu však nevyhne, např. při výchozí navážce sideritu 750 mg (nejbližší další citlivost 200 mg by již nestačila). Při nejlépe vyhovující navážce 400 mg ve většině případů vystačíme s citlivostí 100 až 200 mg, která se jeví *optimální*.

### Sledování uměle připravených směsí

V dalším byly připravovány směsi o známém zastoupení složek podrobeny termické analýze a získané křivky kvantitativně vyhodnocovány, aby byly zjištěny reálné možnosti použití této metody v praxi a velikost chyb. Pozornost byla věnována hlavně takovým směsím, při kterých se jeví použití termální analýzy nejvhodnější a pro něž ostatní metody nevyhovují (např. koincidují, nebo jsou blízké nejintenzivnější rtg. difrakční linii, rozpočet na základě chemické analýzy není možný). Sledovány byly jílové minerály (pro něž má termální analýza již tradiční použití) ve vzájemných směsích s karbonáty, slídkami, křemenem, sulfidickými příměsmi. Dále karbonáty navzájem, směsi s mastkem, chloritem atd. V případě jílových minerálů byla používána vždy nejjemnozrnnější frakce, získaná sedimentací dle Andreasena nebo plavením. Není možné ani účelné popisovat všechny provedené rozbory. Na příkladu směsí kaolinit-illit bude uveden postup při vyhodnocování a dosažené výsledky. K pokusům sloužil plavený sedlecký kaolinit, jehož váhový úbytek do 1000 ° činil 14,0 %, úbytek odpovídající endotermní reakci s vrcholem u 560 ° činil 12,0 %, a illit z lokality Illinois. Ten poskytoval stejné výsledky, jaké bývají uváděny v literatuře. Váhový úbytek činil v průměru 9,5 %. Pracovní podmínky: navážka 400 mg, citlivost TG 100 mg, DTA 2, DTA 2, DTG 1/5, rychlost ohřevu 10 °/mm. Z váhových úbytků odpovídajících reakcím, které byly brány za základ výpočtu, byl počítán obsah komponent ve směsi. Pro vyhodnocování illitu byla zvolena první endotermní reakce s vrcholem 120°, které odpovídá pro 100 % illit váh. úbytek 3,75 %.

Pro vyhodnocování kaolinitu sloužila endotermní reakce u 560 °, váh. úbytek odpovídající 100 % kaolinitu byl 12,0 %. Při hodnocení směsí bylo vždy započato složkou, která má ve směsi převahu. V opačném případě je počítání zdoluhavější, neboť se zvyšuje potřebný počet korekcí. Při analyzování směsí je totiž třeba určovat i úbytky, které mají v daném teplotním intervalu složky, jež jsou vyhodnocovány na základě jiné teplotní reakce. Tak v intervalu charakteristické reakce pro illit (cca do 240°) činí váhový úbytek odpovídající 100 % kaolinitu 5 mg a naopak v intervalu kaolinitové reakce činí váhový úbytek odpovídající 100 % illitu 7 mg. Při uvažování korekcí, to znamená odčítání ztráty odpovídající v daném intervalu druhé složce, je třeba mnohdy postup opakovat, až je diference mezi dvěma výsledky minimální. Při navážce 400 mg činí váhový úbytek odpovídající první reakci 11 mg, tj. 2,75 %, 100 % illitu odpovídá váh. úbytek 3,75 %. Náš výsledek odpovídá 73,3 % illitu. Je však vyšší, neboť v sobě zahrnuje i úbytek náležející kaolinitu v daném intervalu. Kolik je kaolinitu, je nutno nejprve určit. Pro první informaci je nutno použít k danému účelu přibližného údaje o obsahu illitu. Váhový úbytek odpovídající endotermní kaolinitové reakci s vrcholem u 560° je 23,5 mg. Třeba jej zmenšit o podíl odpovídající 73,3 % illitu, tj. cca 5 mg, a 18,5 mg reprezentuje 4,625 % z původní navážky 400 mg. Odpovídá-li 100 % kaolinitu v daném intervalu úbytek 12,0 %, úbytek 4,625 % přísluší 38,5 % kaolinitu. Na základě tohoto zjištění je nutno korigovat původní přibližné stanovení illitu. Od 11 mg (váhový úbytek do 240°) je třeba odečíst 2 mg připadající na přítomný kaolinit. 9 mg reprezentuje 2,25 % z původní navážky, což odpovídá 60,0 % z 3,75 % (ztráta

pro 100 % illit v daném intervalu). Po korekci je tedy stanovené množství illitu 60 %. Zpětně je možno upřesnit obsah kaolinitu. Místo 5 mg se očítají 4,2 mg od 23,5 mg (místo 73,3–60,0 %f. 19,3 mg činí 4,825 % z původní navážky, což odpovídá 40,2 % kaolinitu).

Tab. 9

obsah složek ve směsi		stanoveno	
illit %	kaolinit %	illit %	kaolinit %
10	90	7,3	85,1
20	80	22,0	82,5
30	70	29,3	68,5
40	60	40,0	59,7
50	50	50,6	48,9
60	40	60,0	40,2
70	30	66,6	31,2
80	20	73,3	21,6
90	10	85,0	12,5

Výsledky získané pro sledované směsi jsou uvedeny v tab. 9.

Výsledky jsou tím *přesnější*, čím *větší* váhový úbytek odpovídá reakci, jež je brána za základ výpočtu.

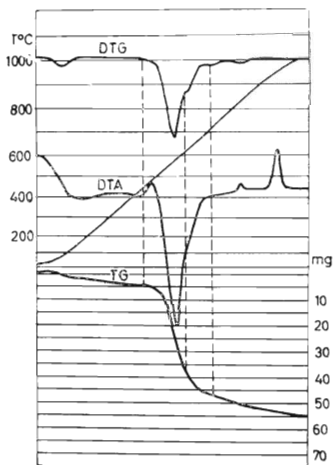
Častým požadavkem technologa bývá např. hodnocení směsí obsahujících kaolinit vedle chloritu. Vzhledem ke skutečnosti, že DTA křivky mají pro obě složky podobný průběh a endotermní reakce se do značné míry překrývají, zdá se toto těžko realizovatelné. Jak ukazují následující výsledky (tab. 10), předčí skutečnost očekávání. Na obr. 6 je záznam pro směs 30 % chloritu (peninu) z lokality Smolník a 70 % sedleckého kaolinitu. Za základ výpočtu byla v případě kaolinitu brána opět endotermní reakce u 560°, v případě chloritu s vrcholem u 630°, jíž odpovídá váhový úbytek 7,5 %.

Tab. 10

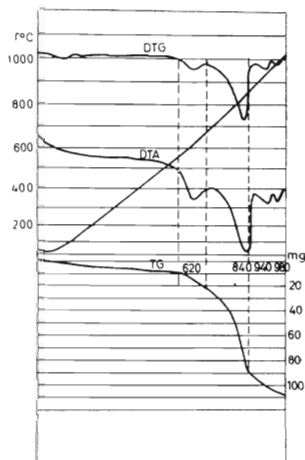
obsah složek v %		stanoveno	
kaolinit	chlorit	kaolinit	chlorit
90	10	89,5	13,3
70	30	68,8	30,0
50	50	47,9	50,0
30	70	27,5	72,0

Častou příměsí v jílových materiálech nebo úpravnických odpadech bývají sulfidické minerály, zvláště pyrit. Do jaké míry je možno tyto minerály kvantitativně hodnotit, bylo ověřováno sériemi pokusů. Bylo zjištěno, že v rozmezí 1–10 % lze nejen obsah pyritu stanovit, ale zůstává nedotčena i možnost vyhodnotit jílový minerál. V tomto ohledu působí pozitivně skutečnost, že s klesajícím množstvím sledované látky se zmenšuje teplota odpovídající vrcholům jejich reakcí i příslušný teplotní interval. Je tak umožněno lepší rozlišení jednotlivých reakcí. Obr. 7 představuje derivatografický záznam směsi 10 % pyritu + 90 % kaolinitu. Stanoveno 10,0 +  $\sqrt{91,6}$  %.





Obr. 7. Derivatografický záznam směsi 10 % pyritu + 90 % kaolinitu.  
Fig. 7. The Derivatogram of a mixture of 10% of pyrite and 90% of kaolinite.



Obr. 8. Derivatografický záznam přírodního vzorku charakteru mastku.  
Fig. 8. The Derivatogram of a rock sample (probably steatite).

Podobně úspěšná byla hodnocení směsí sideritu s cinabaritem, zastoupeným až 20 %.

Závěrem bych uvedla ještě příklad kvantitativního hodnocení přírodní více-  
složkové směsi, provedeného na konkrétní přání technologa. Šlo o neznámý mate-  
riál z Kuby, který má makroskopicky charakter mastku. Prvním předpokladem  
správného vyhodnocení byla bezpečná identifikace jednotlivých komponent. Za po-  
mocí rtg. analýzy byly identifikovány následující složky:

mastek	$Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4$
chlorit-penin	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
tremolít	$(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$
kalcit	$CaCO_3$

Na základě chemické analýzy byl dále stanoven volný  $SiO_2$ .

Kvantitativní hodnocení bylo provedeno dvojím způsobem:

1. Pomocí termogravimetrické křivky – z váhových ztrát odpovídajících jednotlivým  
tepelným reakcím, jež jsou charakteristické pro tepelný rozklad příslušných mine-  
rálů. Při tomto stanovení bylo množství tremolitu určeno dopočtem do 100%  
po předchozím odečtení obsahu křemene, neboť tremolít nevykazuje při zahřívá-  
ní do 1000° žádné změny. Derivatografický záznam této směsi představuje obr. 8.  
Pracovní podmínky byly následující: navážka 800 mg, citlivost TG 200 mg, citli-  
vost DTA, DTG 1/5, rychlost ohřevu 10°/mm.

DTA křivka vykazuje následující vrcholy: při 620° – odpovídající chloritu,  
840° – kalcitu, 940° a 980° – mastku.

Váhový úbytek příslušící tepelné reakci chloritu činí 1,75 % z původní navážky,  
kalcitovému minimu náleží 8,75 %, na mastek připadá váhový úbytek 1,75 %.  
Na základě příslušných váhových úbytků byly vypočteny obsahy dotyčných minerálů,  
jež jsou uvedeny v tab. 11.

minerál	obsah v % stanovený na základě	
	termické analýzy	chem. analýzy
kalcit	19,9	19,7
tremolit	19,1	19,6
chlorit	23,3	19,8
mastek	32,4	26,0
křemen	5,3	5,3

2. Kontrolně byl zkoumaný vzorek podroben chemické analýze a učiněn pokus o rozpočet stanovených obsahů jednotlivých prvků na příslušné minerály. Výsledek chemické analýzy:

SiO <sub>2</sub> celk.	40,38 %	CaO	13,77 %
SiO <sub>2</sub> volný	5,3	HgO	20,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,65	CO <sub>2</sub>	8,69

Nejprve byl vypočten obsah kalcitu a ze zbylého množství Ca obsah tremolitu, který je vedle kalcitu jediným nositelem Ca. Al náleží chloritu, současně úměrné množství Hg. Zbytek Hg po odečtení množství náležejícího tremolitu a chloritu je vázán na mastek a na jeho základě vypočten. Získané výsledky jsou v relativně velmi dobré shodě, uvážíme-li všechny vlivy, mající působnost jak v případě termického, tak chemického rozboru (přesnost metod i chyby způsobené při rozpočtu elementů – různé izomorfní zastupování, zvláště v případě chloritu).

Předností termické analýzy přitom je, že je nepoměrně *rychlejší* než chemická stanovení. Mimoto rozpočet na základě chemické analýzy není vždy možný. Lze tedy shrnout, že *není* třeba býti zbytečně skeptickým k této metodě. Je však nutné uvědomit si všechny popisované faktory a okolnosti.

#### LITERATURA

- ARENS, P. L. 1951: A study of the differential thermal analysis of clay and clay minerals. Soil Sci. (Baltimore), 72, 406.
- BECK, C. W. 1950: Diff. thermal analysis curves of carbonate minerals. Amer. Min., 39.
- BERG, L. G. — RASSONSKAJA, I. S. 1950: Skorostnyj metod termič. analiza. Dokl. AN SSSR, 73, (Washington), 1.
- GRIM, K. A. — ROWLAND, R. A. 1942: DTA of clay minerals etc. Amer. Min., 27.
- GRIM, R. E. 1947: DTA curves of clay mineral mixtures. Amer. Min., 32.
- GRIM, R. E. 1953: Clay mineralogy.
- GRIMSHAW, R. — ROBERTS, A. L. 1953: The quantitative determination of same minerals in ceramic materials by thermal means. Trans. Brit. ceram. Soc. (Stoke-on-Trent), 52, 1.
- IVANOVA, V. P. 1961: Termogrammy mineralov. Zap. Vsesojuz mineral. Obšč. (Leningrad), 1.
- KONTA, J. 1957: Jílové minerály Československa, Praha.
- MECKENZIE, R. C. 1957: Differential thermal investigation of clays. Mineralog. Soc., London.
- MATĚJKA, J. 1922: Termická analýza jako prostředek k dokazování kaolinu v zeminách. Chem. Listy, 16.
- NEUŽIL, J. 1959: Kvant. stanovení kaolinitu ve směsích s jinými jíly. minerály. Manuskript.
- NORTON, F. H. 1939: Critical study of the diff. thermal method for identif. of clay minerals. J. Amer. ceram. Soc. (Easton), 22.
- ORCEL, J. 1936: L'emploi de l'analyse thermique différent. dans la détermination des constituants des argiles, des latérites et des bauxites. Section de géologie appliquée. Congrès internat., Paris.

- ROWLAND, K. A. — LEWIS, D. R. 1951: Furnace atmosphere control in DTA, *Amer. Mineralogist* (Washington), 36.
- SCHAFFER, G. M. — RUSSEL, M. B. 1942: Quantitative DTA *Soil. sci.*, 53.
- STONE, R. L. 1952: Apparatus for DTA in controlled atmospheres. *J. Amer. ceram. Soc.*, 35.
- VAN DER MAREL 1956: Quant. DTA of clay and other minerals. *Amer. Mineralogist* (Washington) 41.

### **The influence of experimental conditions during thermal analysis by derivatograph on the possibility of the evaluation of multicomponent mixtures**

The Derivatograph is an apparatus which is able to make simultaneous analysis of a single sample by two thermal analysis methods: TG and // DTA and it is also suitable for the simultaneous differentiation the TG curve (DTG). Further it gives acceptable results from the mineralogical point of view also in cases when simple thermal curves would not be evaluable even in a semiquantitative way, i. e. in case of mixtures in which characteristic reactions for single components are partially overlapping. It was found that the accuracy of the quantitative determination is not worse than that of the other methods commonly used for these purposes (Tab. 11). The difference between the true and the determined contents of the components arises first of all due to the mistakes in the reading (interpreting) of graphical records. Two factors affected strongly the thermal decomposition and the shape of the curves: the sample weight and the heating rate (Tab. 2, 3). By increasing the quantity of the sample or the sample or the heating rate the processes of decomposition are shifted towards higher temperatures (Tab. 4). This difference in the case of calcite can be even 200 degrees. The shifting of the peaks towards higher temperatures is simultaneously characterised by the enlarging of their amplitudes and bases (the reactions take place at greater temperature intervals). The peaks of different reactions are distorted in different degrees. The influence of the specimen porosity (i.e. the compression rate of the sample) is often overestimated (Tab. 9, 6, 7). The chosen sensitivity of the DTA and DTG process may also influence the quantitative evaluation of the components (Tab. 8). The fundamental requirement for a quantitative analysis of mixtures is the precise identification of the individual components which cannot be carried out purely on the basis of the DTA. According to the preceding conditions, the discussed errors cause consequent causal drift of the characteristic temperatures of the individual peaks and should not be considered as the decrease of weight of another mineral. In cases when individual components show in heating a greater decrease of weight within a temperature interval in which another component is being evaluated, it is necessary to make corrections. The decrease of the weight in a certain temperature interval, however, is never equal to the sum of the decreases of weight showed by the individual pure components in the given interval. The more the decrease of weight corresponds with the reaction which is taken as a basis of the calculation, the more accurate results we can get in the quantitative analysis (Tab. 9, 10). It was found that a small amount of sulphidic minerals do not hinder the quantitative evaluations of clay minerals and carbonates.

## Picture processing methods in fault detection

ISTVÁN DIENES\*

(9 Figs)

### Použitie metód obrazovej analýzy pri detekcii zlomov

Práca vysvetľuje metodológiu a príklady použitia metód obrazovej analýzy (detekcia hraníc, zaoštrovanie, filtrovanie, redukcia at.) pri riešení tektonických problémov.

Podáva matematickú formuláciu problému a hodnotí výhody a nevýhody zvoleného systému pri použití údajov z vrto. Hodnotí potrebnú hustotu vzorkovania na dosiahnutie dostatočnej hodnovernosti, ktorá závisí od viacerých faktorov, ktoré nie sú vždy úplne definovateľné. Na výpočet sú potrebné údaje o horizontálnej elevácii.

Prijaté riešenie sa testuje na príkladoch zo severomaďarského uhoľného revíru.

In the different phases of his work, the geologist has to compile contour maps of horizons by using borehole data.

Compiling becomes complicated when the horizon surfaces are not smooth everywhere due to their being intersected by faults of different throw. This often necessitates the construction a tectonic map before contouring. The same data set containing the surface coordinates can be, and really are usually interpreted differently by different geologists.

At the same time from the practical point of view it would be of great importance for the geologist to solve the problem of fault detection itself by computer interpretation.

Some exact hypothesis testing methods for the solution of this problem were reported in an earlier work (DIENES, 1971).

Hereafter some simple methods originally used in picture processing are presented and examples are given.

Assume that the function  $f(t)$ ,  $t \in T$  describes the *horizon surface* in the province  $T$ . Further assume that  $f(t)$  is such that the norms of the first and second derivatives are limited everywhere wherever derivatives exist, and derivatives exist everywhere but in a zero measure curve system. Finally assume that along the curve system the function  $f(t)$  has a jump greater than the function of the limits of the derivatives and the maximum sampling point distance. The curve system will be named *tectonic pattern*.

Let us denote the system of the sampling points as  $\{t_i\}$ , where the altitude function  $f(t)$  was measured. The approximation of the curve system is to be computed.

\* István Dienes, Group for Mathematical and Computer Methods, MÁFI, Budapest XIV, Népszabadság út 14

In many respect the problem resembles those encountered in picture processing. The objects to be detected are the fault blocks and the blacking function is analogous with the altitude function. There are, however, some divergencies, e. g. the sampling point density may be lower than it is in picture processing. Generally the borehole point system — the sampling points — does not correspond to the nodal point system of an equispaced network.

Thus in the first step one has to plot the function  $\check{f}(t)$  in the nodal point of an an equispaced network, using interpolation or approximation methods. The function  $\check{f}(t)$  approximates the true altitude function  $f(t)$ . Now the well known methods of picture processing: edge detection, thresholding or skeleting can be applied.

The tectonic patterns, generated during hypothesis testing or by picture processing methods can be *smoothed*, *rectangled* or transformed into „*more regular*„ patterns. Thus if one assumes that the lines form a regular network without any free ends, an operator can be applied to generate a pattern satisfying the above condition. In this way different tectonic map variants, corresponding to different assumptions can be compiled by the computer.

In mines, geologist can study the real tectonic patterns. The true and approximate tectonic patterns can be described by matrix  $C$  of the coordinates of the end points and the branching points of the pattern and by the matrices  $C_i$  of the coordinates of the points communicating directly with each point and finally by the equation of the curves connecting every point with its neighbours. Fig. 1. explains schematically the denotations. Different metrics can be introduced to the space of the patterns. They are described by matrices  $C, C_i, i = 1, 2, \dots, n$ . With the aid of these metrics the different tectonic patterns and tectonic pattern approximations can be quantitatively compared.

The following metrics have a descriptive meaning:

$$Q_1 = [(d - d') (d - d'')]e$$

$$Q_2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{|\mu(x_j, x'_j) - \mu(x_i, x'_i)|} \int_{\mu(x_i, x'_i)}^{\mu(x_j, x'_j)} |g_{ij}(x) - g'_{ij}(x)| dx$$

$$Q_3 = \sum_{i=1}^n (m_i - m'_i)^2$$

$Q_1$  measures the *mean* distance between the end and branching points of the true pattern and respective points of the approximate pattern;

$Q_2$  is the *mean Y-wise* distance between the curves in the true pattern and respective curves of the approximating pattern;

$Q_3$  measures the „*topological*„ distance between the neighbouring point numbers of each pattern.

The „*best approximation*„ to real tectonic pattern will give the minimum value of metrics function between the real and approximating patterns. The „*best algorithm*„ for a certain type of tectonic patterns will provide the mean minimum value of the metrics function, using different sampling point configurations.

The following examples illustrate that the real horizon surface have not failed to satisfy the assumption made by us and that the picture processing methods can be applied successfully to the plotting of tectonic maps as well as to the contouring of non-smooth surfaces.

## Examples

### No. 1.

The following example is taken from the Transdanubian coal district near Tatabánya. The brown coal deposits of the district are of Eocene age and intensively mined. To check the reliability of the picture processing methods in locating faults, we used the maps of the hanging wall of the coal seam constructed on the basis of borehole and mining data (VIGH, 1965). Figures 2, 3, 4 show the fault system and the different tectonic map variants constructed by edge detector operators. The sampling points are denoted by dots. As it can be seen, *the main faults could be detected in every variant*, although the number of sampling and network points used in the estimation was not very high. Some NE-SW trending faults having a lower throw have not been detected. The quality of the pattern became evidently worse in those parts of the map where the sampling point density was lower. The values of the metrics functions in the different variants are

$$q_1 = 70 - 100$$

$$q_2 = 50 - 80$$

$$q_3 = 0,3 - 0,7$$



By decreasing the distance of the node-points in the network and by keeping the sampling points fixed, the estimated tectonic pattern becomes better as shown in Figs 2, 3. When the distance of the node-points in the network is kept constant and the number of sampling points is reduced, the quality of the estimated tectonic pattern turns worse, as evident from Figs 3 — 4. The dependence of pattern quality on sampling point density and distribution, network constant and the approximation technique, however, does not seem easy to study quantitatively.

### No.2.

An experiment for verifying the suitability of the picture processing methods in fault finding was carried out in the Dorog — Sársáp brown coal district. The map of the hanging wall of the coal seam, compiled from borehole and mining data (WILLEMSZ ET AL., 1963), was sampled, the approximating function  $f^{\sim}(t)$  was computed and different first and second derivative edge-detecting operators were applied to restore the true tectonic pattern. Figs. 5, 6 show different tectonic map variants and the true tectonic pattern. The experiment demonstrates the *suitability* of the picture processing methods in fault detection.

### No.3.

On the Sóshártány map sheet (North-Hungarian coal district) numerous holes were drilled that reached the top of the coal measure. The borehole locations, the tectonic pattern (recorded and compiled during surface mapping in a scale of 1 : 25 000) and some variants of the estimated tectonic pattern are shown in Fig. 7, 8, 9. Different methods were used for computing the  $f^{\sim}(t)$  function; the methods of nearest neighbours yielded the best results. To determine the value of the  $f^{\sim}(t)$  in the point  $t$  of the network, the nearest neighbour of the  $t$  — the  $t^x$  (of sampling points  $[t_i]$ ) was selected. A point  $t^{xx}$  was searched, which ensured that when it was connected with the nearest neighbour  $t^x$ , the section between points  $t^x$  and  $t^{xx}$  contained the perpendicular projection of point  $t$  inside the section, and which among the points, having this attribute, has the minimal distance to point  $t$ , Fig. 7. has been plotted by a high fidelity edge detector, which detected only some parts of the tectonic pattern. The detected parts were observed by CZAKÓ (1972) on aerophotograms. Figs 8-9 show different transform variants where different corner point detectors have been applied. The patterns show a characteristic NW-SE orientation which was observed on the surface. The respective pattern of the main fault, observed on the surface, is present in every variant, but the patterns generated by picture processing methods are evidently *more detailed* than the hand plotted map. The detected and really existing faults were in some cases shifted because the network constant was too high.

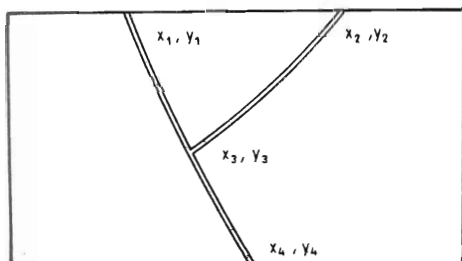


Fig. 1. C:  $x_1, y_1$

$x_2, y_2$

$x_3, y_3$

$x_4, y_4$

$C_1: x_3, y_3, g_3$

$C_2: x_3, y_3, g_3$

$C_3: x_1, y_1, g_1$

$x_2, y_2, g_2$

$C_4: x_3, y_3, g_3$

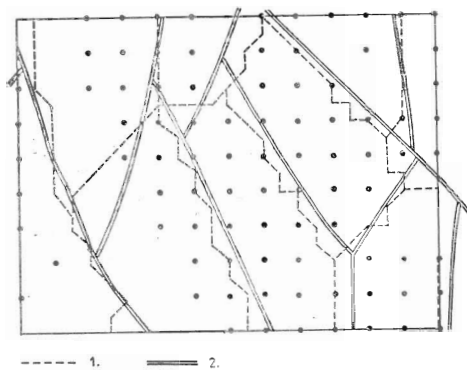


Fig. 2. Tatabánya area. (1) Faults detected by picture processing methods. (2) Faults constructed on the basis of borehole and mining data. (Vigh G.)

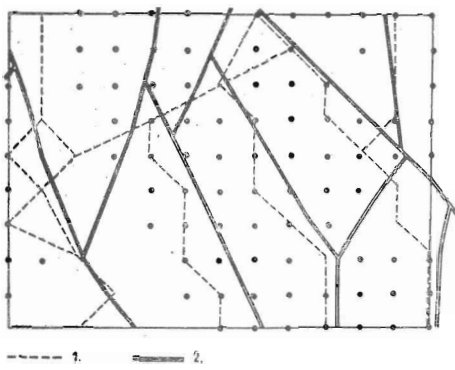


Fig. 3. Tatabánya area. (1) Faults detected by picture processing methods. (2) Faults constructed on the basis of borehole and mining data. (Vigh G.)

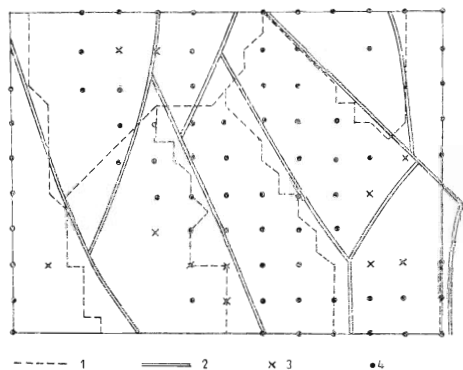


Fig. 4. Tatabánya area. (1) Tectonic pattern computed by picture processing methods. (2) Faults detected by borehole and mining data. (3) Deleted sampling points. (4) Sampling points.

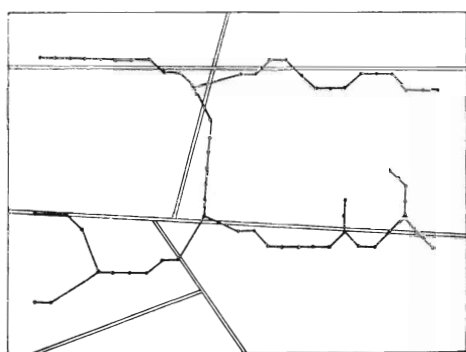


Fig. 5. (1) Tectonic pattern computed by picture processing methods, (2) tectonic map constructed on the basis of borehole and mining data. Dorog — Sárísáp area.

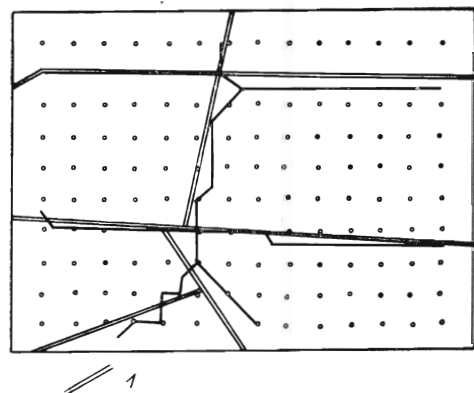


Fig. 6. Faults detected by picture processing methods. (1) Faults constructed on the basis of borehole and mining data. Dorog-Sárísáp area.



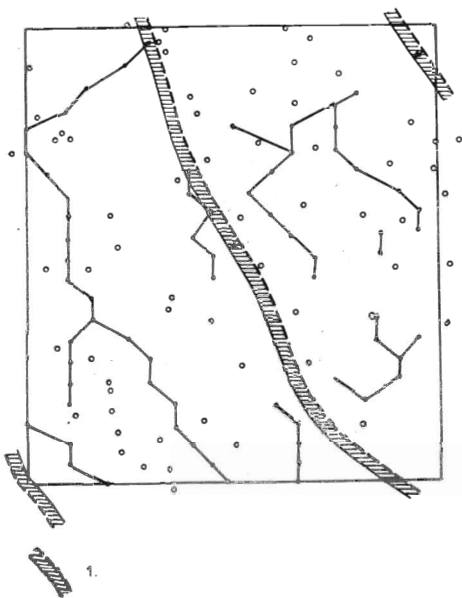


Fig. 7. Sósartyán area. Tectonic pattern constructed by a high fidelity edge detector. (1) Faults detected in the course of surface mapping, with the possible position of the fault on the measure top surface.

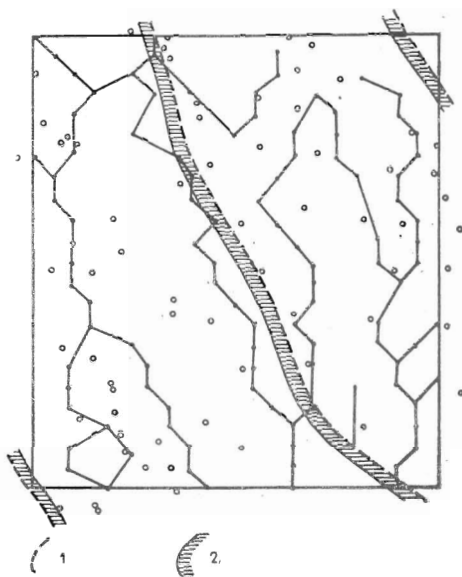


Fig. 8. Sósartyán area. Faults detected by picture processing methods. (1) Faults detected in the course of surface mapping, (2) Possible position of the fault on the coal measure top surface computed from dip data.

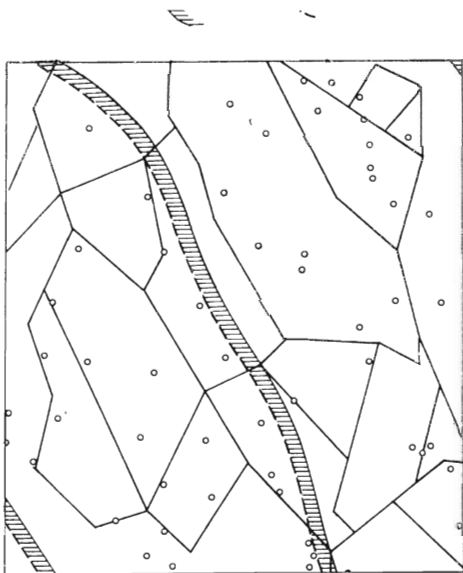


Fig. 9. Sósartyán area. (1) Faults detected by picture processing methods. (2) Faults detected in the course of surface mapping. (3) Possible position of the fault, computed from dip data, on the coal measure top surface. (For symbols see above)

## Conclusions

Different picture processing methods: *edge detectors*, *corner detectors* and *thresholding* have been applied to the reconstruction of the tectonic pattern of some coal districts, using horizon data measured on the selected sampling points. The constructed patterns were compared with the true pattern observed in the mine, or with the pattern recorded in the course of surface mapping or on aerophotograms. Generally the picture processing methods have reproduced the main features of the true tectonic pattern well. Some *faults of low throw*, however, remained sometimes *undetected*. Different metrics in the space of the tectonic patterns have been introduced and computed. For the improvement of this technique further theoretical research on convergence, necessary network distance, sampling point number and finally, detailed data on the geometric nature of the stratigraphic boundaries are needed.

## Acknowledgements

The author expresses his gratitude to Drs. G. HÁMOR and L. GIDAI for lending the data and maps, and to Mrs. M. HORVÁTH-ZARKA for writing the computer programs.

## REFERENCES

- ANDREWS, A. C. 1970: Computer techniques in image processing. Acad. Press; N. Y.,  
DIENES, I. 1971: Pontrendszeren adott, nullmértékű halmaz kivételével síma függvény ugrásainak megkeresése (in Hungarian). Internal Rept. MÁFI, Adattár. Budapest  
GRASSELLI, A. 1969 (ed.): Automatic interpretation and classification of pictures; Acad. Press, N. Y.

## Stereology of mineral grains

(2 Figs)

GILLES BARBERY\*

### Stereológia minerálnych zŕn

Práca v prvej časti podáva stručné zhodnotenie problematiky rekonštrukcie skutočnej zrnitosti distribúcie nerastných zŕn z údajov merateľných na ploche rezu nábrusov alebo výbrusov. V ďalšej časti je rozvedená nová matematicko-štatistická metóda umožňujúca takúto rekonštrukciu. Hlavnou vstupnou informáciou sú: distribúcia náhodných priesečníkov meraných na ploche rezu a tvarový súčiniteľ stanovený fyzickým modelovaním. Na charakterizáciu distribučnej funkcie sa užívajú jej prvé štyri momenty. Výhoda metódy spočíva v tom, že používa náhodné priesečníky, ktorých meranie je pomerne ľahké, a že umožňuje rekonštrukciu tak váhovej, ako aj objemovej distribúcie nepravidelných (avšak konvexných) nerastných zŕn. Tvarové súčinitele umožňujú určiť vzťah medzi „prakticky definovanou“ (sitovaním alebo sedimentáciou atď.) a „stereologickou“ zrnitosťou.

The size distribution of mineral particles is an extremely important factor in the determination of the properties of particle populations. In particular, in the field of *mineral processing*, the size distribution of the various minerals for example in the feed to a separator, greatly influences the efficiency of the machine.

Traditionally, among the various methods which are available for the measurement of the size distribution of powders, mineral technologists have used *sieving* and *sedimentation*, mainly from practical considerations. The disadvantages of these methods are:

- a) the poor definition of what the measured size is, since sieving and sedimentation measurements incorporate a shape factor which is unknown,
- b) the difficulty in obtaining the size distribution of the various minerals in the sample,
- c) the imperfection in case of fine sizes.

*Microscopy* has been used in other fields (mineralogy, petrology, etc.) but so far its application has been limited by the relative inconsistency of the results, the importance of the human factor in the measurement, and the difficulty in measuring *size* under a microscope. Also the difficulty of differentiating between optically similar (but different) minerals has been a drawback of the method as well as the difficulty in dealing with particles of irregular shape.

The advent of *automatic* methods for analysing data obtained from microscopic

\* Gilles Barberty Department of Mining and Mineral Technology, Royal School of Mines, Imperial College, London S.W.72 AZ

fields of view has reduced the importance of the human factor in the measurement. But most of the limitations (and in particular the low discrimination) of the optical methods are still present.

In order to get around the difficulty of differentiating different solid phases it is possible to use an *Electron Probe Analyser*, since the signals received from this instrument (on a punctual basis) are characteristic of the elements contained in the minerals. By moving the electron beam or the specimen holder, it becomes possible to measure lengths or areas of features of interest (JONES and GAVRILOVIĆ, 1970). The system used presently in our Department is represented in Figure 1. The examined samples are polished sections of rocks or briquettes containing particles and *linear intercepts* are drawn on the sections using stepper motors.

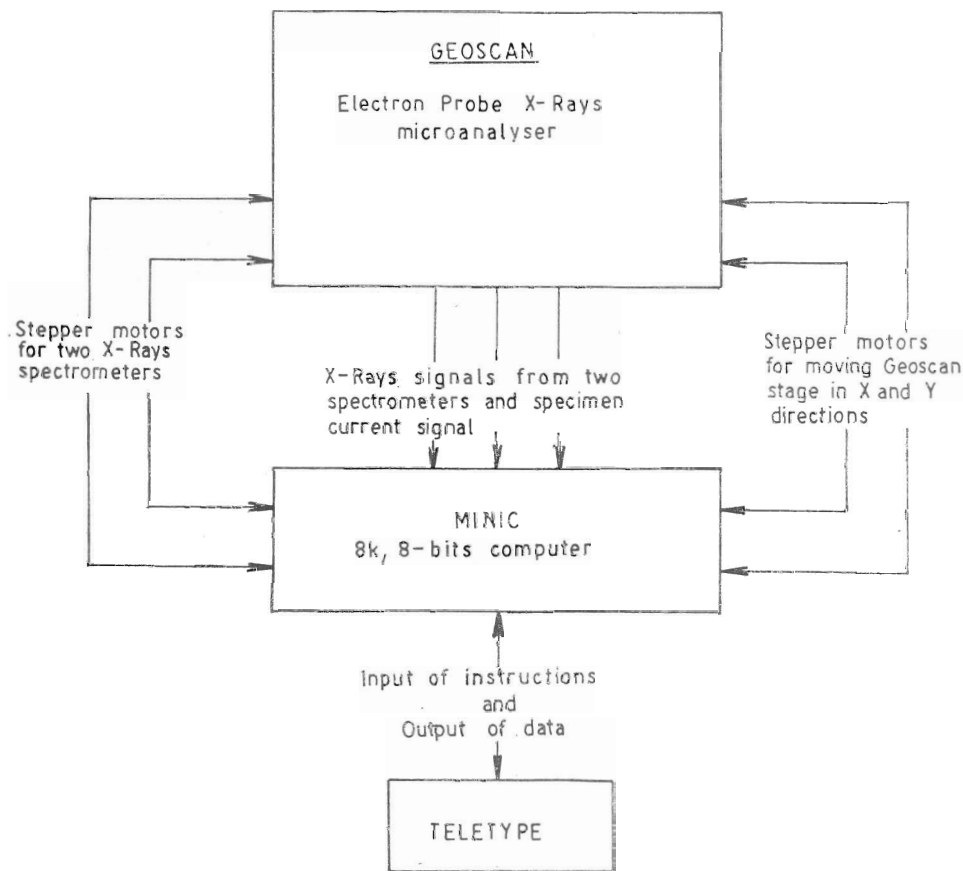


Fig. 1. The principle of the AUTOSCAN  
Schéma AUTOSCANu — automatizovanej elektrónovej mikrosondy

The problem now lies in the *reconstruction of the size distribution* of the particles in space. The measured parameters are *linear (random) intercepts* on a plane section of the specimen. The reconstruction of the three dimensional size distri-

bution of particles from measurements made on random lines or planes is not a new problem in itself (R. T. DeHOFF and RINES 1968, E. E. UNDERWOOD 1970), but its successful application has been limited to spherical bodies, which would not apply in the large majority of cases. A new *general* method had to be derived for the case of *irregular* grains.

Let  $V_p$  be the total volume of particles in a  $V_m$  total volume of sample. The immediate problem is the definition of particle 'size' since, for irregular grains, 'size' has no unique definition. In order to simplify the derivation, in a first stage, it will be assumed that the size of a particle is the *largest possible intercept* (chord) that can possibly be drawn through the particle. For instance, under this definition, the size of a cube of side  $a$  is  $a\sqrt{3}$ . Let  $V(D)dD$  be the volume fraction of particles having a size  $D, D + dD$ .  $N(D) dD$ , the number of particles having a size  $D, D + dD$  is:

$$N(D)dD = \frac{V_p V(D)dD}{kD^3} \quad (1)$$

where  $k$  is a shape parameter relating the volume of a particle to its longest chord. (For a cube of side  $a$ ,  $k = \frac{\sqrt{3}}{9}$ ).

Drawing a random intercept through the sample, and measuring the intercept lengths on the particles:

The number of intercepts per unit length having a length  $L, L + dL$  obtained from particles having a size  $D, D + dD$  is proportional to:

- 1) the number of particles per unit volume having a size  $D, D + dD$   $\frac{V_p V(D)dD}{V_m kD^3}$
- 2) the probability of hitting a particle of size  $D = \alpha D^2$

where  $\alpha$  is a shape factor (for convex particles  $\alpha = \frac{S(\text{surface area})}{4D^2}$ )

- 3) the probability that, having hit a particle of size  $D$ , the intercept length will fall between  $L, L + dL = f(L/D)dL/D$

where  $f(\lambda)$  is the frequency distribution of intercept lengths obtained on a particle of size 1.

$$\frac{N_L(L,D) dLdD}{L_t} = \frac{\alpha V_p V(D)f(L/D)dLdD}{V_m kD^2} \quad (2)$$

The number of intercepts per unit length having a length  $L, L + dL$  is obtained by integrating Equation (2) from  $L = D$  (since no intercept longer than  $D$  can be obtained on a particle of size  $D$ ) to  $D_m = L_m$ , size of the largest particle in the sample:

$$\frac{N_t(L)dL}{L_t} = \frac{\alpha V_p dL}{k V_m} \int_L^{D_m} \frac{V(D)f(L/D)}{D^2} dD \quad (3)$$

From the well known Rosiwal relationship:

$$\frac{V_p}{V_m} = \frac{\sum \text{Intercept lengths}}{L_t} = \frac{N_t \mu'_1(L)}{L_t} \quad (4)$$

where  $N_t$  is the total number of intercepts and  $\mu'_1(L)$  is the first moment of the distribution of intercept lengths,  $h(L)$ :

$$h(L)dL = \frac{\alpha}{k} \mu'_1(L)dL \int_L^{D_m} \frac{V(D)f(L/D)}{D^2} dL \quad (5)$$

The problem, of course, is one of *transforming*  $h(L)$  into  $V(D)$ , and it does not have simple solution in the general case.

Since the general form of Equation (5) precludes any simple numerical method, it was felt that the method of *moments* could be used advantageously.

Calling  $\mu'_n(L)$  the  $n$ -order moment from the origin for  $L$  (with equivalent definition for  $D$  and  $L/D$ ), and taking moments of order  $n$  in Equation (5):

$$\mu'_n(L) = \int_0^{L_m} L^n h(L)dL = \frac{\alpha}{k} \mu'_1(L) \int_0^{L_m} L^n dL \int_L^{D_m} \frac{V(D)f(L/D)}{D^2} dD \quad (6)$$

Considering the two integrals in the right hand side of Equation (6) as a double integral, and changing the order of integration, one obtains after solving:

$$\mu'_n(L) = \frac{\alpha}{k} \mu'_1(L) \mu'_{n-1}(D) \mu'_n(L/D) \quad (7)$$

Equation (7) can simply be written:

$$\mu'_n(L) = K_n \mu'_1(L) \mu'_{n-1}(D) \quad (8)$$

where  $K_k$  is a shape factor, characteristic of the geometrical form of the particles. Putting  $n = 1$  in Equation (8), one obtains:

$$\mu'_1(L/D) = \frac{k}{\alpha} \quad (9)$$

which, for convex bodies, is the well known Cauchy relationship: mean intercept length =  $4V/S$ .

The problem becomes now a matter of determining the  $K_n$  in Equation (8). This can be done by *Monte-Carlo simulations* on a digital computer, or by *direct integration* following results of R. COLEMAN (1969) and A. M. KELLERER (1971) — as long as the form of the particles can be described by simple geometrical forms. In the general case of irregular mineral grains, the description of the form of the particles becomes too complex and we have to go to other forms of measurement.

It will be assumed that it is possible to produce a 'monosized' sample from a particle population (for instance by close screening or by close sedimentation), and to define  $D_c$ , the size of the particles (screen opening, or the diameter of a sphere of the same density having the same terminal velocity).

The assumption of *constant shape* for the particles is equivalent to the assumption that there is a proportionality factor,  $p$ , between  $D$  and  $D_c$ :

$$D = pD_c \quad (10)$$

and the derivation of Equation (9) can be performed in a similar fashion, leading to:

$$\mu'_n(L) = K_{cn} \mu'_{n-1}(L) \mu'_{n-1}(D_c) \quad (11)$$

which enables to *correlate* the size distribution according to a 'convenient' size,  $D_c$ , to the distribution of intercepts. For instance, in the case of cubes, it is possible to obtain the distribution as a function of *cube side* and not the *cube diagonal*, as would be given the previous derivation.

Equation (12) also provides some means of measuring the *shape factors*  $K_{cn}$ . Assuming that the monosized sample is mounted in a matrix, polished and examined by measuring random linear intercepts on the section, one obtains:

$$\mu'_n(L) = K_n \mu'_1(L) D_c^{n-1} \quad (12)$$

from which  $K_{cn}$  can be calculated.

Having calculated the *moments* of the distribution, it is possible to use nonparametric statistics to calculate confidence limits on values at given sizes, or to use parametric methods such as Gram-Charlier, Edgeworth or Pearson system of curves (M. G. KENDALL 1969). Alternatively, if, as usual in statistics, only the first four moments of the distribution of intercepts are calculated, the first three moments of the distribution of  $D_c$  can be calculated from Equation (11) and use can be made of the generalized log-normal distribution.

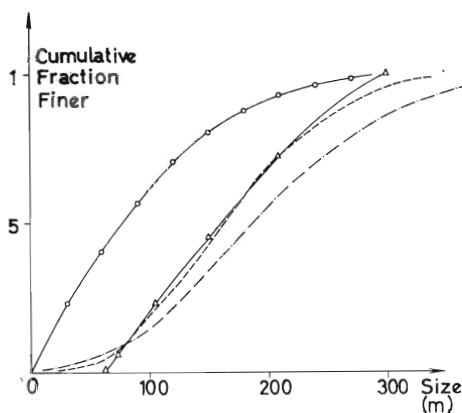


Fig. 2. Results obtained on a galena sample  
 (1) Screen size distribution  
 (2) Intercept distribution (by number)  
 (3) Reconstructed volumetric distribution assuming a spherical shape  
 (4) Reconstructed volumetric distribution assuming a cubical shape

Obr. 2 Výsledky analýzy galenitovej vzorky:  
 (1) zrnitostná distribúcia získaná sitovaním  
 (2) (početná) zrnitostná distribúcia náhodných priesečiekov  
 (3) rekonštruovaná volumetrická distribúcia za predpokladu guľového tvaru zrn  
 (4) rekonštruovaná volumetrická distribúcia za predpokladu kubického habitu zrn.

As an example of the method, Figure 2 gives the complete results of the measurement and reconstruction of the size distribution of a galena sample, which has been previously analyzed by screening. The *reconstruction* was done on the basis of the *first four moments* of the distribution of *intercept* lengths and consequently of the *first three moments* of the *volumetric* size distribution, from which a *generalized* log-normal distribution was calculated. A priori, since there was no measurement of the shape of galena particles, any shape can be assumed, and the results are given for a spherical and a cubical shape (the size distribution, in the case of the cubical shape, is reported as a function of cube side). The shape parameters for a sphere and for a cube were obtained by Monte-Carlo simulation on a computer, although it is possible to derive them directly. It can be seen clearly from the results that *the assumption of a spherical shape does not give a realistic answer for the volumetric size distribution*. But what is more important, it is clear that a *wrong*



*assumption* for the shape of the particles leads to a *large error* in the reconstructed size distribution. This error can have dramatic consequences in the design of mineral separation processes, since it is common practice to use this sort of information to select processes to treat the minerals. An error at this stage, especially when there is no means of checking it, can lead to the wrong design of processes and plants, with obvious economic consequences. Work is being done in our Department to measure the *average* shape parameters of common economic minerals.

#### REFERENCES

- COLEMAN, R. 1969: Random Paths Through Convex Bodies. *J. Appl. Prob.* 6, p. 430.
- DE HOFF, R. T. — RHINES, F. V. Eds. 1968: *Quantitative Microscopy*, McGraw-Hill, New York.
- JONES, M. P. — GRAVILOVIĆ, J. 1970: Automatic Quantitative Mineralogy in Mineral Processing *Rudy* 18, (5), p. 189—197.
- KELLERER, A. M. 1971: Considerations on the random traversal of convex bodies and solutions for general cylinders. *Radiation Research* 47, p. 359.
- KENDALL M. G. — STUART, A. 1969: *The advanced theory of Statistics*. Vol. 1 Third Edition, Charles Griffin & Co, London.
- UNDERWOOD, E. E. 1970: *Quantitative Stereology*, Addison-Wesley, London.

## Makrostereologický výpočet zásob z vertikálneho rezu prechádzajúceho stredom bloku s ohľadom na susedné paralelné rezy

(3 obr. v texte)

EDUARD CSITNEKI\*

### A makrostereologic ore reserve calculation method using data obtained from vertical geological section across the centre of the body

Up to now, ore reserve calculations were usually based on data obtained from horizontal or vertical sections through the body. The body was in these cases limited by these section-planes. The method given in the paper is more general. The geological section on the basis of which the calculation is performed, is lead thorough that plane which is geologically best known, and the ore body itself is limited by the most characteristic planes parallel with the main geological section. The calculation incorporates also data from the neighbouring geological sections. The volume of the body equals to the sum of the two parts divided by the main geological section, calculated separately.

Na ložisku magnezitu Dúbravský masív, baňa Miková, bolo treba hľadať nový spôsob výpočtu geologických zásob, pretože doterajšie nevyhovovali požiadavkám, ktoré mal výpočet splniť.

Kritériá na výpočet boli: maximálna presnosť a všestrannosť jeho použitia.

Navrhli sme metódu vyhovujúcu týmto požiadavkám. Uvedieme geologické a banskotechnické podmienky, za akých bola úspešne použitá.

Ložiskový komplex sa nachádza v strednom súvrství severného pruhu gemeridného karbónu. Podloží je karbonátovej polohy, v ktorej sa nachádzajú ložiská magnezitu, sú grafiticko-sericiticko-kremité bridlice a bridličnaté dolomity. Mocnosť vrstiev je premenlivá a lokálne môže chýbať.

Tektonicky je ložisko rozdelené na 3 samostatné kryhy: Dúbrava, Miková a Jedlovec.

Telesá magnezitu vykazujú značnú nepravidelnosť, typickú pre metasomatické ložiská. Smer a sklon ložiskových telies je spravidla totožný so smerom a sklonom karbonátovej polohy, ktorej smer je približne V-Z so 45—60° sklonom na juh. Polohy magnezitu tvoria šošovky veľkých rozmerov, ich smerná dĺžka je cca 850 m, úklonná dĺžka (preskúmaná do 1450 m) — 300 m n. m., mocnosť  $\varnothing$  203, max. 400 m.

Prieskumné práce boli vykonané v dvoch etapách.

Vyhľadávací prieskum sa uskutočnil povrchovými vrtmi v sieti 75 × 100 až 150 × 200 m a banskými prácami — prekopymi na celú mocnosť ložiska vzdialenými od seba 100 m.

Podrobný prieskum sa uskutočnil malojadrovými šikmými dovrchnými vrtmi usporiadanými do zvislých vejárov. Vejáre sú zhodné so zvislou rovinou prechádzajúcou pozdĺžnou osou dobývacieho bloku (komory) a boli vŕtané z oboch strán.

\*Ing. Eduard CSITNEKI, Slovenské magnezitové závody, n. p., závod Jelšava.

Vejár tvoria spravidla tri vrty, pričom sa ich sklon volil tak, aby bola plocha rezu overená homogénne. Rez preložený vejármi vrtov sa tým stal najľahšie a najpresnejšie konštruovateľným, a preto sa opodstatnene zvolil za základ na výpočet objemu.

Doterajšie prepočty vychádzali z požiadavky maximálnej presnosti, ktorú určovali dve podmienky:

a) priblíženie časti ložiskového telesa geometrickému tvaru, ktorého objem vieme stanoviť,

b) presnosť zhotovenia východiskového podkladu, v danom prípade výpočtového rezu.

Podmienku bodu *a* rešpektovali doterajšie prepočty tak, že sa ložiskové teleso pokladalo za zrezaný kužeľ, ktorého základne tvorili produktívne plochy výpočtových rezov. Na výpočet objemu bol použitý vzorec

$$Q = \frac{l}{3} \cdot (F_1 + F_2 + \sqrt{F_1 \cdot F_2}) \quad (1)$$

alebo

$$Q = l \cdot \frac{F_1 + F_2}{2} \quad (2)$$

Kritérium na použitie prvého alebo druhého vzorca bolo

$$\frac{F_1 - F_2}{F_1} \cdot 100 = k$$

Ak  $k > 40$ , použil sa vzorec (1), ak  $k < 40$ , použil sa vzorec (2).

Podmienka bodu *b* sa rešpektovala takto:

Výpočet z obdobia predbežného prieskumu vychádzal z vertikálnych rezov, na ktorých konštrukciu slúžila existujúca vrtná sieť. Postupom času po vykonaní banského prieskumu, ktorý reprezentovali prekopy na celú mocnosť ložiska, vzdialené od seba 100 m, lokálne zahustené podzemnými horizontálnymi vrtmi, sa získali nové podklady na spresnenie výpočtu zásob. Boli horizontálne rezy, ktoré sa dali najľahšie a najpresnejšie konštruovať a ktoré slúžili ako podklad na výpočet zásob. Výpočty boli vyčerpávajúce a poskytovali projektantom dostatok informácií na voľbu parametrov dobývania. V priebehu ťažby sa však stali nepoužiteľnými. Počas ťažby je totiž dôležité sledovať kvalitatívne parametre ťaženej suroviny, výrubnosť, znečistenie a iné banskotechnické údaje podľa dobývacích blokov. Dobývacie a geologické bloky boli usporiadané voči sebe takmer chaoticky. Jeden dobývací blok pokrývalo aj desať geologických blokov, pričom ani jeden nezapadal celý do dobývacieho bloku. Z toho dôvodu bolo potrebné každý dobývací blok hodnotiť znova, aby sa mohli sledovať banskotechnické parametre.

Po ukončení doplnkového banského prieskumu ucelenej časti ložiska sa urobil nový výpočet a nové rozblokovanie, ktoré malo na zreteli už aj dobývacie bloky. Geologický blok tvorí vlastná komora, ku ktorej sa pričleňuje južný medzikomorový a východný čelný pilier, čím sa tvoria bloky pokrývajúce celú oblasť bez zvyšku v dĺžke 70–200 m, šírke 30 m a výške 50 m.

Za takých okolností bolo treba urobiť výpočet objemu ložiskového telesa, ktoré možno tvarom prirovnať k zrezanému kužeľu a je vymedzené geologickým blokom.

Metodika navrhovaného výpočtu bola kombinovaná: metóda vertikálnych rezov sa kombinovala s metódou dobývacích blokov. Základom výpočtu bol pozdĺžny vertikálny rez prechádzajúci približne strekom dobývacieho bloku.

Rovina rezu prechádza systémom vejárov podzemných malojadrových vrstiev, ktoré poskytujú dostatočný materiál na riešenie geologicko-žiskových pomerov, ako aj tektoniky. Touto voľbou sa zaistila maximálna presnosť pri zhotovení výpočtového rezu. Pri výpočte objemu bloku sa brali do úvahy aj susedné rezy obojstranne. Výpočet bol urobený tak, ako keby išlo o zrezaný kužeľ, ktorého základňami sú plochy jednotlivých rezov získané planimetrovaním polôh magnezitu, pričom rezy prechádzajú blízko pozdĺžnej osi bloku. Získaný objem zrezaného kužeľa prekryva približne rovnakým dielom dva bloky, ale ani jeden nie úplne. Aby bolo možno vyčíslíť objem bloku, bol odvodený vzorec, podľa ktorého možno vypočítať časť zrezaného kužeľa patriacu do príslušného bloku. Objemom geologického bloku je súčet dvoch zrezaných kužeľov. Tak je zaistená maximálna presnosť výpočtu. Zvýšená presnosť výpočtu je, pochopiteľne, na úkor prácnosti, ale malý rozsah výpočtu dovolil urobiť ho uvedeným spôsobom. Na výpočet väčšieho rozsahu možno použiť samočinný počítač.

Ako som už uviedol, na navrhnutý makrostereologický prepočet objemu bol odvodený osobitný vzorec.

Objemový element možno vyjadriť ako súčin plochy obecného rezu a dĺžkového elementu

$$dV = P \cdot dl \quad (3)$$

Objem vymedzeného úseku bude

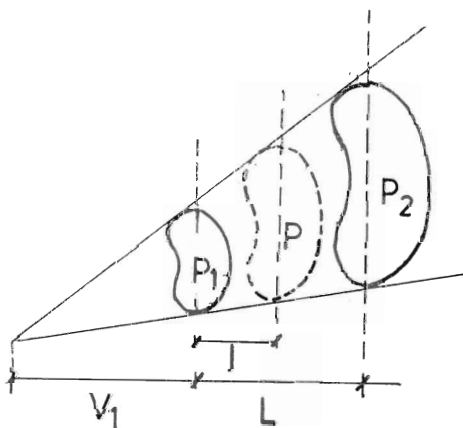
$$V = \int_{l_1}^{l_2} P \cdot dl \quad (4)$$

Vychádzame z predpokladu, že teleso vymedzené dvoma rezmi je zrezaný kužeľ, ak  $P_1 \neq P_2$ , alebo valec, ak  $P_1 = P_2$ , čo je v podstate tiež len osobitný prípad zrezaného kužeľa. Plochy  $P_1$  a  $P_2$  sú produktívne plochy v rezoch, získané planimetrovaním. Na vyčíslenie integrálu (3) treba vyjadriť plochu všeobecného rezu  $P$ , rovnobežného s výpočtovými rezmi, v závislosti od vzdialenosti niektorého z výpočtových rezov. Úlohu som riešil takto:

Podľa geometrie platí úmerna

$$\sqrt{P_1} : \sqrt{P_2} = V_1 : (V_1 + L), \quad (5)$$

kde  $P_1$  je plocha prvého rezu,  $P_2$  je plocha druhého rezu,  $V_1$  je výška kužeľa nad plochou  $P_1$ ,  $L$  je vzdialenosť medzi rezmi 1 a 2,  $l$  je vzdialenosť všeobecného rezu  $P$  od rezu.



Obr. 1

Z úmery (5) platí

$$V_1 = \frac{\sqrt{P_1} \cdot L}{\sqrt{P_2} - \sqrt{P_1}} \quad (6)$$

Plochu všeobecného rezu P možno vyjadriť obdobnou úmerou

$$\sqrt{P} : \sqrt{P_1} = V_1 : (V_1 + L) \quad (7)$$

Po úprave a dosadení za  $V_1$  (6) dostaneme

$$\sqrt{P} = \sqrt{P_1} + l \cdot \frac{\sqrt{P_2} - \sqrt{P_1}}{L} \quad (8)$$

Ak dosadíme za  $\frac{\sqrt{P_2} - \sqrt{P_1}}{L} = k$ , (9)

po úprave dostaneme vzťah v tvare

$$\sqrt{P} = \sqrt{P_1} + k \cdot l \quad (10)$$

Plocha všeobecného rezu potom bude

$$P = (\sqrt{P_1} + k \cdot l)^2 \quad (11)$$

Ako sme už spomenuli vyššie, objem

$$V = P \cdot dl, \quad (12)$$

v uvedenom prípade bude objem

$$V = \int_{l_1}^{l_2} (\sqrt{P_1} + kl)^2 \cdot dl \quad (13)$$

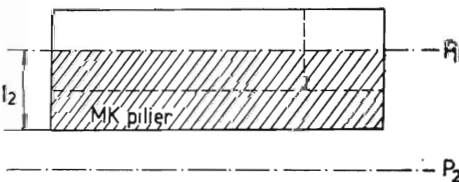
Po integrovaní  $V = \left[ (\sqrt{P_1} + kl)^3 \cdot \frac{1}{3k} \right]_{l_1}^{l_2}$  (14)

Po konečnej úprave nadobudne vzorec tvar

$$V = \frac{(\sqrt{P_1} + kl_2)^3 - (\sqrt{P_1} + kl_1)^3}{3k} \quad (15)$$

Podľa tohto vzorca možno urobiť nasledovné výpočty:

1. Výpočet časti geologického bloku od výpočtového rezu po okraj bloku. V tomto prípade  $l_1 = 0$ ,  $l_2$  je vzdialenosť hranice bloku od výpočtového rezu. V takom prípade vzorec bude mať tvar

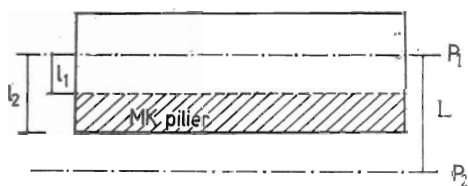


$$V = \frac{(\sqrt{P_1} + kl)^3 - (\sqrt{P_1})^3}{3k}$$

Obr. 2

2. Výpočet objemu ložiskovej výplne (pozri obr. 3) v medzikomorovom pilieri. Aj v tomto prípade  $l_1$  je vzdialenosť bližšieho okraja medzikomorového piliera od výpoč-

rovinného rezu,  $l_2$  je vzdialenosť vzdialenejšieho okraja medzikomorového piliera od výpočtového rezu. Odvodенý vzorec sa v takom prípade aplikuje v pôvodnom rozsahu (pozri obr. 3).



Obr. 3

3. V okrajových partiách, kde sa ložisko vyklíňuje, možno vzorec použiť na extrapolovaný výpočet okrajového bloku. V tomto prípade  $l_1 = 0$ ,  $l_2$  je vzdialenosť od výpočtového rezu po okraj počítaného bloku.

Oproti prípadu 1 okraj bloku nie je medzi reznami  $P_1$  a  $P_2$ . Z toho dôvodu  $l_2$  nadobúda zápornú hodnotu

$$V = \frac{(\sqrt{P_1} - kl_2)^3 - (\sqrt{P_1})^2}{3k}$$

Z uvedeného vidieť, že odvodенý vzorec má bohaté možnosti uplatniť sa vo výpočtoch zásob (J. DRABANT 1967, J. B. ŠOR 1965, H. ELIAS 1967). Výpočet je všestranný a pomerne dobre berie do ohľadu tvarové osobitosti blokov a umožňuje sledovať všetky geologicko-technologické parametre ťažobného bloku.

#### LITERATÚRA

- ELIAS, H. 1967: Stereology. Springer, Berlin.  
 ROZLOŽNÍK, L. 1957: Niektoré voľby hustoty prieskumných diel. Ruda (Praha), 5, 6, s. 211—219.  
 ŠOR, J. B. 1965: Statistické metody analyzy a kontroly jakosti a spoľehlivosti. SNTL, Praha.  
 TRDLÍČKA, Z. 1959: Mineralogický výzkum magnezitových ložísk na Slovensku. Manuskript — archív ÚNS, Kutná Hora.  
 VARGA, I. 1965: Nové výsledky štúdia Dúbravského masívu. Zbor. Vsl. múzea (Košice), séria VI A, s. 37—63.





## Zpracování semikvantitativních dat trendovou analýzou

(4 obr. a 2 tab. v textě)

JOSEF HETTLER\* — PETR RAJLICH\*\*

### Semiquantitative geochemical data treatment using trend analysis methods

For the prospection of hidden deposits in the covered area of the Jeseník culm, the method of rock metallometry was employed. Approximately 8 samples (at 1 kg each) were collected per every 1 km<sup>2</sup>. The specimens were spectrochemically analysed and assessed for the main elements (Pb, Zn, Cu and Hg), using the SPD scale.

The studied area (500 km<sup>2</sup>) represents a section from a larger unit which has been already surveyed. The obtained data were plotted into arithmetically interpolated maps of isolines. The haloes of index elements show a good micro-correlation with the geological structure. The data were further subjected to trend analysis, where simple polynomials were used as a basis for the computations.

The trend maps underline the correlation between the quantity of the accumulated ore (ore bodies, indices) and the height of the geochemical field. The trend map for Pb showed an anomalous NW-SE zone, indicating a significant fault, effecting the ore-body distribution in the investigated area.

The zoning of Pb, Zn and Cu in the trend maps showed a decreasing migration ability of these elements in SE direction along the mentioned line, away from the centre — the locus of its intersection with the NW-SE structural elevation of the Desna dome.

Od poloviny 60tých let probíhá na sv. okraji Českého masívu základní geologický a geofyzikální výzkum zaměřený na problematiku geologického vývoje a stavby moravskoslezského paleozoika, jmenovitě pak jeho stratigrafických členů devonského až spodnokarbonského stáří. Součástí tohoto výzkumu je od r. 1967 i geochemie, která mapovacími metodami *geochemické* prospekce sleduje *distribuci* polymetalické asociace prvků v celé ploše zkoumané oblasti. Zvláštní pozornost je zde věnována aspidní formaci *devonu* — nositeli ložiskových akumulací Pb-Zn a Cu-rud —, na východě zakryté z velké části mocným souvrstvím flyšových sedimentů kulmu. Kulmský areál Nížkého Jeseníku, zejména jeho západní část, je proto typickou zakrytou oblastí, perspektivní z hlediska *skrytých* forem *zrudnění* v podložním devonu. Jejich indikace je však specificky obtížným problémem rudní prospekce, řešitelným jen s použitím komplexu maximálně citlivých metod, jakými disponuje geochemická prospekce.

V současně realizované fázi tohoto geochemicko-prospekčního výzkumu je dokončován přehledné orientační mapování rozptylových aureol několika hlavních indikačních prvků zájmové asociace (Pb, Zn, Cu, Hg) v horninovém a vodním pro-

\* Geologický průzkum, n. p., Ostrava, závod Zlaté hory,

\*\* Ústřední ústav geologický, Malostranské nám. 19, Praha 1.

středí na povrchu zkoumané oblasti. Mapovacími metodami jsou hydrogeochemie a horninová metalometrie — mapování rozptýlových aureol skalního podkladu na povrchu (MUKANOV 1963) —, jejichž výsledky se v této práci dále zabýváme. Po zhodnocení přehledného mapování jsou další fázi výzkumu detailní práce na vymezených anomálních úsecích. Zde pak bude použito přesnějších kvantitativních dat koncentrací širší škály indikačních prvků. Jejich použití v první etapě by orientační mapování neúměrně nákladově zatížilo.

Speciální zaměření našeho příspěvku vylučuje rovněž detailnější popis místní geologicko-ložiskové problematiky a pracovních metod. Uvádíme proto jen stručnou charakteristiku a nezbytné informace potřebné pro dokreslení pracovního námětu, kterým je aplikace trendové analýzy na soubor geochemických dat, což je ostatně jen jedna z možností matematického zpracování a interpretace výsledků. Podrobnosti o pracovní metodice jsou jedním z autorů (J. H.) připravovány ke zveřejnění v některém z čs. periodik.

### Vymezení zkoumaného území a jeho stručná charakteristika

V této zprávě se zabýváme výsledky horninové metalometrie z plochy cca 500 km<sup>2</sup>, která je součástí dosud prozkoumaného území o rozměru několikanásobně větším. Vymezený pracovní úsek zaujímá plochu topografických listů Vrbno pod Pradědem a Zlaté Hory, měř. 1 : 500 000 a tvoří sz. okrajovou část zájmové oblasti.

V tomto prostoru je zastoupeno jak krystalinické jádro klenebné jednotky desenské (při západním okraji č. 3 na obr. 1), tak i jeho obalové série devon-spodnokarbonského stáří (č. 2 na obr. 1), které jsou produktem variského geosynklinálního cyklu. Devon vrbenských vrstev vstupuje do jz. sekci vymezeného úseku ve veliké šíři, směrem k S se však rychle zužuje a přechází do zlatohorského oblouku a rejvízké série s vyšším stupněm metamorfózy devonských hornin. Východní část studovaného úseku je vyplněna flyšovými sedimenty kulmu (č. 1 na obr. 1), pod něž se směrem od západu k východu noří produktivní souvrství devonu vrbenských vrstev (viz obr. 1). Ve směru Z-V také výrazně klesá jak stupeň metamorfózy, tak i intenzita deformací uvedených útvarů.

Tektonická pozice tohoto území je neobyčejně složitá, neboť právě v této části jesenické oblasti dochází ke střetu řady strukturních elementů s reliéfem předdevonského podkladu, z něhož se re-produkuje i část zlomů, permanentně fungujících až do nejmladších vývojových etap, kdy oblast Jeseníků získává ráz pohoří kerného typu.

Tektonická exponovanost tohoto území je nejspíše také hlavním faktorem, určujícím distribuci rudní hmoty a lokalizaci rudních těles v příhodných strukturně litologických podmínkách. Rudní revír zlatohorský je dominantním ložiskovým objektem celého významného obvodu sudetské rudní provincie, který typem svých rudních těles — převážně stratifonních — představuje hledaný ložiskový typ v zakrytých částech zkoumané oblasti. Na obr. 2, 3, 4 je znázorněna i pozice dalších rudních výskytů, které však v současné době nedosahují charakteru průmyslově významného typu ložisek.

Zkoumané území je tedy geologicky i ložiskově velmi pestré a pro výzkum aureolních jevů představuje zkušební modelový terén, ve kterém jsou zastoupeny základní geotektonické a litologické úrovně v rozpětí proterozoikum (krystalinické podloží) — devon s projevy iniciálního magmatismu a významnou akumulací olovnato-zinkových a měděných rud — v nadloží spodní až střední karbon (nadložní pokryvný komplex flyšových sedimentů). Tento územní celek byl proto zvolen pro aplikaci trendové analýzy, s cílem sledovat základní parametry distribuce zájmových prvků a tím i extrapolace známého zrudnění do zakryté oblasti.

### Stručný popis metodiky zjištění výchozích geochemických dat

Pod pojmem „horninová metalometrie“, rozumíme litogeochemickou prospekční metodu, kterou zjišťujeme anomální výkyvy a kolísání koncentrací geochemického pole jednotlivých prvků v horninách skalního povrchu. Výsledný plošný obraz distribuce prvku (viz obr. 1 jako příklad geochemického pole Zn v mapě izolinií obsahů podle SPD škály) vystihuje pak recentní *tvary rozptýlových aureol*, jejichž

původ odvozujeme z primárních mineralizačních pochodů. Předpokládáme ovšem, že tento obraz je do jisté míry modifikován exogenními i pozdějšími endogenními vlivy, jejichž důsledkem jsou sekundární látkové migrace zejména směrem k povrchu, takže aureolní efekt může zasahovat i původně sterilní komplexy, primárním procesem nedotčené.

Sledujeme-li pomocí horninové metalometrie povrchový rozsah aureolní disperze, zjišťujeme tím nepřímo fyzikální stav nosného horninového prostředí. V povrchovém obrazu se nejvýrazněji projevuje *disjunkční tektonika*, jejíž strukturální elementy — systémy zlomů, trhlin, puklinových pásem apod. — výrazně ovlivňují formování rozptylových aureol, a lze je proto v geochemickém poli jednotlivých prvků snadno identifikovat. Možnost indikace zlomových struktur a jejich systémů, určujících rozvoj rozptylových aureol, uvádíme jako jeden z cenných přínosů horninové metalometrie, neboť odhaluje aureolní struktury, které jsou jinými mapovacími technikami (geologickými i geofyzikálními) jen obtížně zjištěitelné nebo vůbec nezjištěitelné. Analýzou těchto linií a jejich korelacemi je možno z nich vytřídit i struktury hlubinné stavby, zčásti nebo zcela skryté běžnému pozorování.

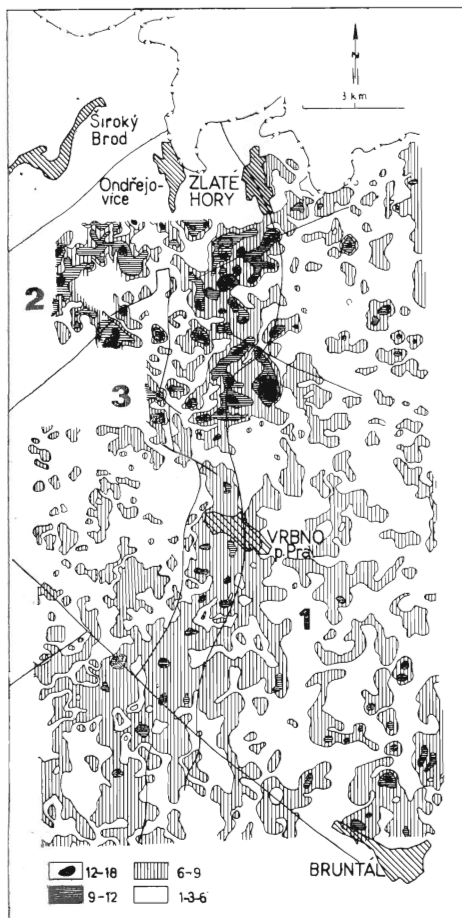
Výchozím studijním materiálem jsou *vzorky hornin*, odebrané v rovnoměrné hustotě cca 8–10 ks/km<sup>2</sup> pro měř. mapy 1 : 25 000. Vzorky jsou odebrány buď přímo z výchozů, popřípadě umělých odkryvů, nebo z úlomků sutí, které vystupují na povrch prakticky ve všech typech pokryvných útvarů. Ve značně zakrytých terénech Nízkého Jeseníku s průměrnou mocností pokryvů cca 2 m převažují vzorky suťové v množství 85 %. Technických prostředků se v této fázi prospekce nepoužívalo. Neúměrně by tím vzrostly náklady i doba realizace celé akce, nemluvě o nepřístupnosti některých terénů apod. Statistickým rozбором souboru stejného typu, odebraného v rámci výzkumu celé oblasti na území listu Horní Benešov, byl ostatně ověřen (J. HETTLER 1970) jen nepatrný úbytek množství kovů u vzorků suťových ve srovnání se vzorky odebíranými z odkryvů. Stejný výsledek byl zjištěn při ověřování vlivu různých stupňů zvětrání horninového materiálu i při hodnocení rozčleňného souboru podle zrnitostního typu horniny. Ve všech případech byla prokázána zanedbatelná odchylka mezi krajními členy podsouborů, takže nebylo nutno zavádět korekce.

Odběr vzorků je podřízen určitým zásadám, jejichž podrobnostmi se zde nemůžeme zabývat. Jejich smyslem je pokud možno vyloučit zejména u suťových vzorků sběr nepůvodního materiálu (tj. přeneseného hlavně lidskou činností) a zajistit reprezentativnost vzorku vzhledem k podkladovým horninám. Principiálním požadavkem je mimo jiné i homogenita horninového vzorku, nikoliv ovšem z hlediska petrografického, ale vzhledem k přítomnosti cizorodých příměsí (povlaků nebo žilek SiO<sub>2</sub>, karbonátů, zvětralinových produktů a silných kor zvětrání). Váhové množství jednoho vzorku činí 0,5–1 kg.

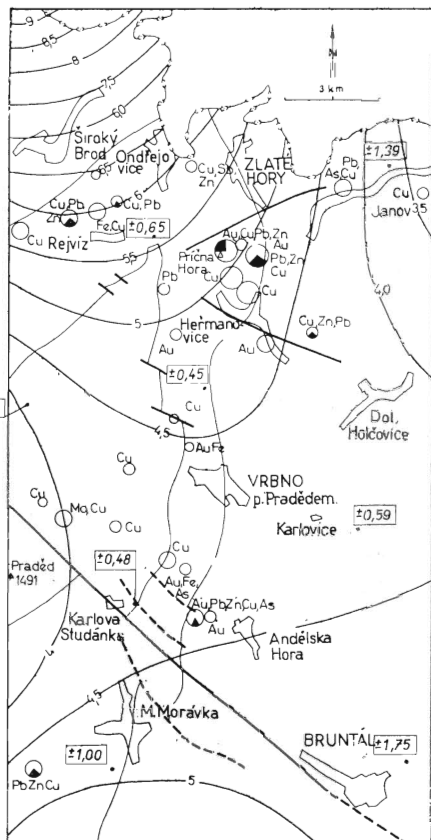
Analytické práce byly zadány laboratornímu středisku GPO (Geologický průzkum, n. p., Ostrava) v Rýmařově, s požadavkem spektrálního semikvantitativního stanovení prvků s vyhodnocením podle SPD škály. Rozbory byly vykonány za těchto podmínek:

spektrograf ISP-22, generátor ABR-3, střídavý oblouk 8 A, šterbina 0,012 mm, expozice 40 sec., desy ORWO blau, extrahart (ser. WI 4497), vývojka Universal (1 : 3) 6 min. Kontrola spolehlivosti byla zajištěna jiskřením přírodního standardu (4x na každé desce obsahující 50 spektrálních záznamů).

Pro doplnění uvádíme prahy anomálních koncentrací, vypočtené ze zjištěných analytických dat graficko-početní metodou JUFY a GURVIČE (in J. POKORNÝ 1965),



Obr. 1. Interpolované hodnoty zjištěných obsahů zinku, podle SPD škály. Rovné čáry jsou zlomy, zakřivené čáry jsou hranice geologických formací. 1 — kulmský flyš, 2 — devon vrbnéské série, 3 — krystalinikum desenské klenby.



Obr. 2. Trendová plocha 3. stupně ( $U$ ,  $V$ ) obsahů olova podle SPD škály. Čísla v rámečcích jsou intervaly spolehlivosti pro ( $P = 0,01$ ), kroužky jsou ložiska a indicie barevných kovů, podíl Pb na ložisku je vyznačen začerněním.

a to z jižní části zkoumaného území (list Vrbo p. Pradědem) ze souboru 2600 vzorků (spolu s dalším listem Zlaté Hory obsahuje celý soubor hodnocený trendovou analýzou 3894 členů — pozn. autorů).

Mezní hodnota anomálie Pb...7,3 st. SPD škály..... 28 ppm  
 Zn...7,2 st. SPD škály..... 65 ppm  
 Cu...21,7 st. SPD škály.....160 ppm

Přepočtení stupňů SPD škály na absolutní koncentrace kovů je uveden v tab. I.

SPD	Pb	Zn	Cu
0			
1	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	
2	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
3	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	
4	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	
5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	
6	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	
7	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	
8	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	
9	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	
10	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	
11	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
12	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
13	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
14	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
15	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
16	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
17	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
18	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
19	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
20	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
21	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
22	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
23			$2,2 \cdot 10^{-2}$

### Grafické zhodnocení analytických výsledků

Za základní (prvotní) způsob zpracování zjištěných koncentračních údajů možno považovat jednoprvkové *mapy izolinií* obsahů, které znázorňují detailně distribuci prvku v ploše zkoumaného území. Tyto mapy (z nich jako ukázkou uvádíme mapu izolinií Zn – obr. 1) jsou konstruovány aritmetickou interpolací hodnot (v našem případě stupňů SPD) koncentrací, zjištěných v jednotlivých bodech. Jak je patrné z obr. 1, lze v těchto podkladech velmi dobře sledovat návaznost deviací geochemického pole ke geologickému podkladu a jeho strukturně litologickým prvkům. Zvláště výrazně se např. jeví *zvýšené pole* koncentrací *nad devonem vrbenských vrstev* (obr. 1), které jsou vyššími obsahy téměř se všemi detaily mapovány. Zlatohorský rudní revír i ložiska polymetalů v rejvízské sérii produkují vysoké anomálie, jejichž pole je uvnitř členěné podle průběhu význačných struktur a zlomů. Na celé ploše zkoumaného území pozorujeme také množství geochemických lineárních prvků, daných výskytem menších anomálií na strukturách směrů SZ-JV a SV-JZ. Tento typ anomálií, odlišný od předchozích, indikuje význačné struktury rupturní povahy a umožňuje tak do jisté míry rekonstruovat základní deformační plán území.

Je přirozené, že v mapách dalších prvků, které zde neuvádíme, nalézáme vedle řady shodných znaků i odlišné projevy aureolní distribuce, závislé na geochemických vlastnostech a mobilitě jednotlivých prvků.

Jiným typem grafického řešení, vycházejícím z dat horninové metalometrie, mohou být mapy aditivních anomálií, zvláště vhodné pro oblasti s nízkokontrastními obsahy sledovaných prvků, a konečně i mapy klouzavých průměrů, které mohou zdůraznit některé rysy obrazu geochemických anomálií.

Účelem naší práce bylo vyzkoušet i další možnost matematicko-grafického zpracování základních dat, kterou je trendová analýza. V geochemické prospekci nemáme dosud příkladu použití této metody v ČSSR pro větší soubor dat, a proto seznamujeme veřejnost s jejím použitím a výsledky na daném regionálním modelu.

### Aplikace trendové analýzy pro soubor geochemických dat

Trendová analýza je účinnou geostatistickou metodou, s jejíž pomocí lze analyticky zaznamenat nějakou pravidelnou regionální změnu měřené veličiny v některé oblasti souřadné roviny  $(x, y)$  nebo prostoru  $(x, y, z)$ . Teoretickou trendovou plochu  $z = f(U, V)$  nebo  $z = f(U, V, W)$  ve většině případů aproximujeme konečným počtem členů Taylorova, popřípadě Fourierova rozvoje. Mluvíme pak o polynomickém, resp. Fourierově trendu (viz např. P. Rajlich – J. Procházka 1971).

Trend, který vypočítáme, zachycuje určitou systematickou změnu pozorované veličiny  $z$ , zbavenou lokálních odchylek  $e$  (deviací). Vztah je možno popsat výrazem

$$z_{\text{měř}} = z_{\text{trend}} + e.$$

Odchylky  $e$  jsou lokální anomálie a chyby měření. Trendová analýza je tedy v podstatě procedurou rozdělující mapu na dvě části.

Podíl trendu započteného v lokálních odchylkách  $e$  závisí u polynomického trendu na stupni zvoleného vyrovnání. Obecně platí, že čím vyšší stupeň trendu zvolíme, tím menší je jeho podíl započtený v lokálních odchylkách.

Trendy jsou popsány funkcemi:

1. stupeň  $(U, V)$   $z = a_{00} + a_{10}U + a_{01}V$ ,
2. stupeň  $(U, V)$   $z = a_{00} + a_{10}U + a_{01}V + a_{20}U^2 + a_{11}UV + a_{02}V^2$ ,
3. stupeň  $(U, V, W)$   $z = a_{000} + a_{100}U + a_{010}V + a_{001}W$ .

Koeficienty  $a$  odhadujeme metodou nejmenších čtverců, řešenou systémem normálních rovnic.

K posouzení, jak se trend přiblížil měřeným hodnotám, slouží vzorec

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum (z_{\text{měř}} - z_{\text{trend}})^2}{\sum (z_{\text{měř}} - \bar{z}_{\text{měř}})^2}}$$

Hodnota  $r + 100$  v % je měřítkem „síly“ trendu.

Reziduální rozptyl se vypočte podle vzorce

$$s_{\text{res}}^2 = \frac{\sum (z_{\text{měř}} - z_{\text{trend}})^2}{(n - k)},$$

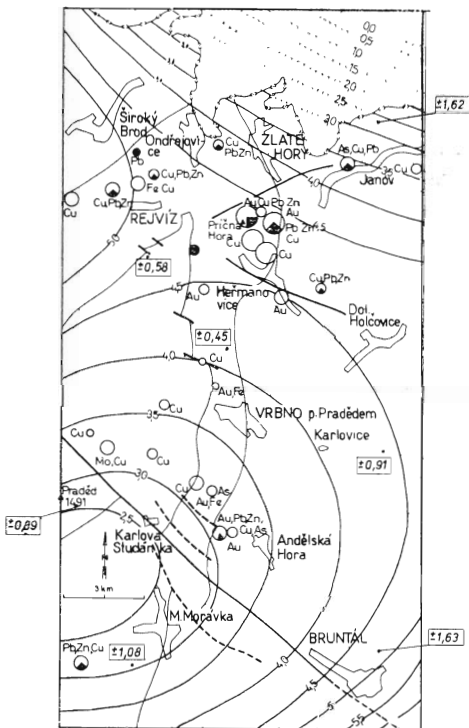
kde  $k$  je počet členů polynomu,  $n$  je počet měření.

Vypočtený trend ale není skutečným trendem, nýbrž jeho aproximací. Jak se liší skutečný trend od vypočítaného trendu, je možno zjistit intervalem spolehlivosti, (KRUMBEIN – GRAYBILL 1965). Pro dvojrozměrný případ je tato spolehlivost

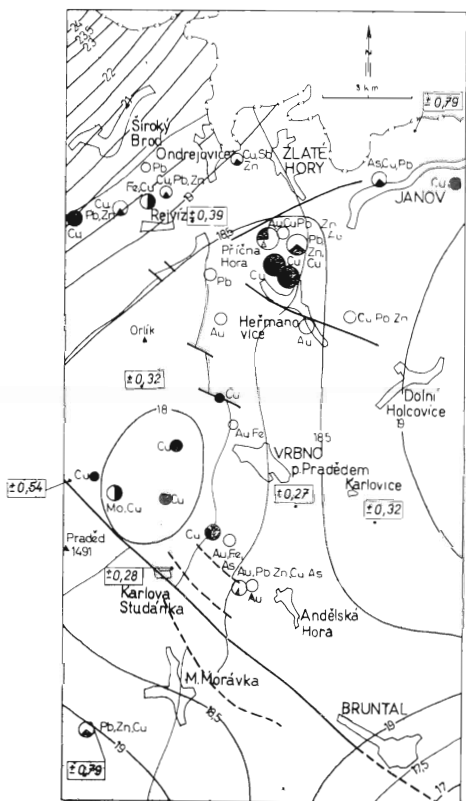
$$z_{\text{trend}}(U, V) - \sqrt{kFQ^2(U, V)s^2} \leq z(U, V) \leq z_{\text{trend}}(U, V) + \sqrt{kFQ^2(U, V)s^2}.$$

$F$  je kvantil rozdělení  $F$  pro  $(k, n-k)$  stupňů volnosti a koeficient spolehlivosti  $(1 - \alpha)$ ,  $s^2$  je výběrový rozptyl.

$Q^2(U, V)$  je počítáno pro každý bod mapy. Například v případě vyrovnání 1. stupně je



Obr. 3. Trendová plocha 3. stupně ( $U, V$ ) obsahů zinku podle SPD škály. Čísla v rámečcích udávají intervaly spolehlivosti pro ( $P = 0,01$ ). Kroužky jsou ložiska a indicie barevných kovů, podíl Zn na ložisku je vyznačen začerněním.



Obr. 4. Trendová plocha 3. stupně ( $U, V$ ) obsahů mědi podle SPD škály. Čísla v rámečcích udávají interval spolehlivosti pro ( $P = 0,01$ ). Kroužky jsou označeny ložiska a indicie barevných kovů, podíl Cu je vyznačen začerněním.

$$Q^2(U, V) = (U_i V_j) S^{-1} \begin{bmatrix} U_i \\ V_j \end{bmatrix},$$

kde  $S$  je čtvercová matice koeficientů normálních rovnic.

Z geochemických dat získaných při studiu území Vysokého Jeseníku jsme vypočetli řadu trendových ploch. V tab. 1 udáváme jejich charakteristiky. Podle počtu koeficientů, mnohonásobného koeficientu korelace  $r$  a klesání reziduálního rozptylu  $s_{\text{ste}}^2$  byly pro grafické zobrazení zvoleny trendy 3. stupně bez souřadnic  $W$ , v tab. I silně orámované.

Nízké hodnoty  $r$  („síla“ trendu) a vysoký reziduální rozptyl jsou charakteristické rysy vypočtených trendových map. Je to způsobeno jejich celkovým vysokým rozptylem, viz koeficient variace  $c$  v tabulce II. Naopak díky vysokému počtu měření je uspokojivě úzký interval spolehlivosti trendových map na hladině pravděpodobnosti ( $\alpha = 0,01$ ), viz obr. trendových ploch 3. stupně pro ( $U, V$ ) č. 2, 3, 4.

	n	x	s <sup>2</sup>	c	1. st. (U, V, W)		2. st. (U, V, W)		3. st. (U, W, V)		3. st. (U, V, W)		4. st. (U, V, W)	
					s <sup>2</sup> rezid.	„síla“ trendu	s <sup>2</sup> rezid.	„síla“ trendu	s <sup>2</sup> rezid.	„síla“ trendu	s <sup>2</sup> rezid.	„síla“ trendu	s <sup>2</sup> rezid.	„síla“ trendu
Pb	3894	3,86	5,39	0,60	5,15	21,56	4,95	29,09	4,91	30,48	4,87	31,72	4,94	30,46
Zn		4,53	4,93	0,50	4,89	9,85	4,78	18,30	7,77	18,63	4,74	20,98		
Cu		18,45	1,81	0,07	1,79	12,17	1,75	19,10	1,71	23,79	1,70	25,79		
Ag		0,19	1,01	5,21	1,00	10,44	0,99	13,45	0,99	13,71	0,99	16,52		
As		0,62	0,30	0,89	0,30	9,49	0,30	13,71	0,29	18,38	0,29	19,80		
Sb		1,38	0,91	0,69	0,75	42,07	0,68	50,59	0,65	53,21	0,64	54,81		

### Popis trendových ploch

Výrazným elementem trendové mapy *Pb* (olovo dalo trend s nejlepšími parametry) je protáhlý hřbet, přibližně sz.-jv. směru. Hřbet je po stranách omezen izoliniemi obsahů 4,5 SPD škály, což představuje koncentraci 10 ppm Pb. Maximální hodnoty na hřbetu je dosaženo v sz. části, s koncentrací 12 ppm Pb (izolinie hodnoty 5). Od hřbetu směrem k severovýchodu a jihozápadu plocha klesá až na minimum 2,5 (SPD = 5 ppm). Výrazné stoupání trendu je opět směrem k JV.

Protažení vrcholu a jeho poloha souhlasí s výskytem největších ložisek oblasti. V jv. části mapy stoupání hodnot předpovídá těžné ložisko Pb, Zn Horní Benešov.

Regresní plocha *Zn* (obr. 4) je podobného průběhu jako plocha *Pb*, se hřbetem sz.-jiv. směru. Oblast největších hodnot se nachází opět v místech výskytu polymetalických ložisek u Zlatých Hor.

V regresní ploše *Cu* již analogický hřbet vysokých hodnot jako u olova a zinku není zachován, plocha je subhorizontální, hodnoty intenzívně stoupají směrem k SZ, méně k V a JV.

Shrme-li popis vybraných trendových ploch *Pb*, *Zn*, *Cu*, je jejich základním rysem silné stoupání trendů směrem k SZ, SSZ, JV až V. Nejvyšší hodnoty jsou korelovatelné s výskytem nejbohatších ložisek ve Zlatých Horách, na JV s ložiskem Horní Benešov, na V s nově objevenou rozsáhlou geochemickou anomálií u Krasova.

Protože primární data byla semikvantitativního charakteru (rovněž jako mapy izolinií), poskytují trendové plochy semikvantitativní obraz distribuce polymetalických prvků, v důsledku vysokého počtu měření věrohodný. Trendová analýza je v tomto stupni zpracování dostačujícím jednoduchým a rychlým nástrojem pro analýzu velkého množství spektrálních dat. Velké množství dat zajišťuje věrohodnost a co nejtěsnější přiblížení odhadnuté trendové plochy ke zvolenému trendu.

### Geologický výklad výsledků trendové analýzy

Použití trendové analýzy v geologii umožňuje všeobecné pochopení určitých regionálních závislostí ve změně nějaké veličiny.

Uvedené řešení je příkladem zpracování souboru geochemických dat, která v syrové



podobě grafického znázornění (viz obr. 1) projevují řadu lokálních anomalit v návaznosti na podrobnost geologické stavby a na jednotlivé rudní objekty, avšak zmíněné regionální trendy distribuce sledovaných rudních prvků z nich není možno dobře postřehnout.

Geologická skutečnost daná lokalizací známých rudních těles je chápána v dosavadním stadiu prozkoumanosti jako jejich vazba k variským vrásovým a zlomovým strukturám většího řádu, přičemž byl převážně kladen důraz na strukturní směr SV-JZ. Tyto strukturní prvky vytvářejí dominantní stavební element „svrchní stavby“. Ze známých skutečností však nevyplývá, kterým strukturním směrem je poplatná distribuce rudní hmoty v regionálním měřítku oblasti. Možnost vazby rudních indicií na poruchová pásma sz.-jv. směru uvažuje J. SKÁČEL (1970).

Výsledek horninové metalometrie potvrzuje pro studovanou oblast hlubší vztah distribuce hlavních prvků a ložisek polymetalické formace ke strukturním prvkům směru SZ-JV.

Z trendové mapy Pb, Zn a Cu zřetelně vyplývá korelace velikosti rudních akumulací a výšky geochemického pole v jejich nejbližším okolí. Z oblastí těchto zvýšených místních akumulací vybíhají pásma vysokých hodnot směru SZ-JV. Tuto morfologickou vlastnost např. u trendové plochy olova vykládáme tak, že lokální akumulace představují místní strukturní a litologickou kontrolu rudního výskytu. Rozmístění těchto vyšších akumulací ve studované oblasti je ale podmíněno nadřazenou *strukturou sz.-jv. směru*.

Při extrapolaci této skutečnosti za hranice zkoumaného terénu se na linii výše uvedeného strukturního prvku nachází nově zjištěná rozsáhlá plošná anomálie, tzv. krasovská, zjištěná J. HETTLEREM (1971).

Z morfologie trendových ploch vyčteme dále zonalitu v obsazích prvků Pb, Zn a Cu. Měď je nejméně mobilní prvek a nebyla vynášena na větší vzdálenost od rudodárného centra. Potvrzuje to náhlé ostré stoupání hodnot v sz. okraji mapy. Více pohyblivým kovem byl zinek, který se rozptyloval již do větší vzdálenosti podél dříve popsané sz. struktury. Nejpohyblivější ze studovaných prvků bylo olovo, které již mapuje předpokládanou severozápadní strukturu po celé její délce. Konformita zjištěných faktů se známými geologickými zákonitostmi je zřejmá. Zonálnost vyjádřená morfologií trendů podél předpokládané severozápadní zóny je detailním obrazem celkové zonality východní části Vysokého Jeseníku, odrážející se v paragenetickém složení a asociaci prvků ložisek (Z. POUBA 1963).

## Závěr

Předpokládáme a potvrdilo se nám, že zjištěná fakta budou mít závažný vliv na orientaci vyhledávání slepých rudních ložisek ve východní zakryté flyšové oblasti jesenického areálu. Tento předpoklad budeme dále revidovat v dalších fázích výzkumu, kdy hodláme rozšířit geostatistické metody na současně získávaná data z celé zkoumané části nízkojesenického kulmu.

## LITERATURA

- DOUBRAVSKÝ, R., HETTLER, J., TIŠNOVSKÁ, V. 1970: Geochemie. Nížký Jeseník II. Nepubl., Geofond Praha.
- GEOCHEMIČESKIE i geofizičeskije metody poiskov skrytych mestorožďenij. Meždunarodnyj geologičeskij kongres, 23. sessija, Moskva 1968.
- HETTLER, J., VALEŠ, V. (1969): Závěrečná zpráva úkolu geochemie Nížký Jeseník I. Nepubl. Geofond Praha.
- MERRIAN, D. F., ROBINSKON, J. E. 1970: Trend analysis in geologic and geophysical exploration. — Hornická Příbram ve vědě a technice 1970, Matematické metody v geologii a geofyzice, Příbram.
- MUKANOV, K. M. 1963: Raspreďdenije metalov (Cu, Pb, Zn i drug.) na rudnom pole odnovo iz mednokolčedannych mestorožďenij Kazachstana (po dannym geochemičeskovo kartirovanja). — Symposium Problems of postmagmatic Ore Deposition, Vol. I, 348—354.
- PEKSA, V., KLOMÍNSKÝ, J., SATTRAN, V. 1970: Použití trendové analýzy v geologických vědách. Čas. Mineral. Geol., roč. 15, č. 2, 15, s. 145—161.
- POKORNÝ, J. 1965: Určování normálních hodnot parametru geochemického pole. Geol. průzk., 1965, č. 7, s. 219—211.
- POUBA Z. 1962: Vysvětlivky k přehledné geologické mapě ČSSR 1 : 200 000, M-33-XVIII Jeseník, ÚÚG, Praha.
- POUBA Z. 1963: Polymagmatic zoning of ore deposits on a regional scale. — Symposium Problems of Postmagmatic Ore Deposition, Vol. I, 52—57.
- POUBA, Z. 1971: Metalogenetická mapa ČSSR 1 : 200 000, list Jeseník, M-33-XXIII. Archiv ÚÚG.
- RAJLICH, P., PROCHÁZKA, J. (1971): Třídění trendových map (monoascendentní zonálnost Klements ké žíly na ložisku Bohutín u Příbrami). Geol. průzk. roč. XIII, č. 11, 327—330.
- SKÁČEL, J. 1970: Metalogenetická mapa 1 : 200 000 ČSSR, list Olomouc M-33-XXIV. Archiv ÚÚG.
- SOUKUP, B., 1970: Příklady vyhodnocování Cu-ložiska pomocí samočinného počítače. Hornická Příbram ve vědě a technice Matematické metody v geologii a geofyzice, Příbram.

## Použití matematických modelů při určování strukturálních parametrů minerálů

(2 obr. a 3 tab. v textě)

JIŘÍ KRÁLÍK — ZDENĚK WEISS\*

### Mathematical models for the determination of structural parameters of minerals

The paper deals with possible applications of mathematical methods for the determination of the structural parameters in crystalline substances and describes the appropriate computer programs.

Pt. I. The application of mathematical methods for the determination of lattice parameters in feldspars; the possibilities of X-ray photograph indexation (powder) by computer and the methods for the calculation of lattice parameters.

Pt. II. Mathematical models used for the determination of IM structures, calculation of the probability coefficients, the Fourier transformation and of the structural factors of illite-montmorillonite layers.

Pt. III. Accurate calculations of structure parameters and the modelling of diffractograms on a computer. The use of the least square method for the accurate determination of structural parameters.

### Úvod

Předložený příspěvek je věnován stanovení mřížkových parametrů a strukturálního stavu alkalických živců, vyhodnocení způsobu interstratifikace u nepravidelně smíšených struktur illitu a montmorillonitu samočinným počítačem a modelování difrakčního záznamu.

Na první pohled spolu jednotlivé problémy vzájemně nesouvisí. V našem případě jsme však uvedených metod použili při komplexním mineralogickém a petrografickém zpracování tufogenních hornin, které vystupují jako významné lithostratigrafické horizonty v čs. části hornoslezské pánve (ostravsko-karvinský revír). Vzhledem ke značnému praktickému významu těchto hornin pro korelaci uhelných komplexů a identifikaci uhelných slojí bylo nutno vedle otázek genetických řešit též možnosti vzájemného odlišení a jednoznačné charakteristiky jednotlivých horizontů.

Vypracované metodické postupy mají širší význam. Jsou příspěvkem k strukturálnímu výzkumu draselných živců a umožňují podrobně sledování interstratifikace ve smíšených IM-strukturách v závislosti na různých faktorech (zrnitost, hloubkové uložení, asociace s ostatními minerálními fázemi atd.). V tomto smyslu najdou

\* RNDr. Jiří Králík, CSc., Vysoká škola báňská, katedra mineralogie a geologie, Ostrava  
Ing. Zdeněk Weiss, Vědeckovýzkumný ústav, Ostrava — Radvanice

předložené metody možnost aplikace při mineralogickém výzkumu širokého okruhu minerálů.

### Stanovení mřížkových parametrů a strukturního stavu alkalických živců

Alkalické živce představují směsné krystaly, tvořené v podstatě dvěma složkami: ortoklasovou  $KAlSi_3O_8$  a albitovou  $NaAlSi_3O_8$ . Složka anortitová se uplatňuje jen podružným způsobem. Mísivost uvedených složek v přírodních podmínkách závisí na složení magmatu a na teplotě. V podmínkách různého teplotního spádu vznikají živcové struktury s různým stupněm uspořádanosti (O-D zjevy). Tvoří se tak krystalické fáze s odlišnou souměrností.

Někteří autoři (T. L. WRIGHT — D. B. STEWART, 1968) hovoří proto o polymorfních modifikacích, které se vzájemně liší různou distribucí Al-Si. Uspořádanost se projevuje monoklinickou souměrností, uspořádané struktury jsou triklinické.

Vzhledem ke stupni uspořádanosti (strukturnímu stavu) lze rozlišit dvě řady alkalických živců:

- a) neuspořádané struktury řady sanidin — vysoký albit,
- b) uspořádané struktury řady mikroklin — nízký albit.

P. H. ORVILLE (1967) uvádí ve své práci vztahy mezi chemickým složením, strukturním stavem a jednotlivými mřížkovými parametry.

Mřížkový parametr  $a_0$  je podstatnou měrou ovlivněn chemickým složením alkalických živců, zatímco změna strukturního stavu má vliv pouze nepatrný.

Mřížkové parametry  $b_0$ ,  $c_0$  jsou závislé na složení i na uspořádanosti struktury. Změna od *více k méně* uspořádaným strukturám je provázána vzrůstem  $b_0$  a poklesem  $c_0$ . Oba parametry poskytují obraz o strukturním stavu nezávisle na symetrii. Lze jich proto použít jak u monoklinických, tak u triklinických fází.

*Mezišní úhly.* U monoklinických alkalických živců jsou obě hodnoty  $\alpha$  i  $\gamma$  rovny  $90^\circ$ . U triklinických je  $\alpha$  citlivé ke změnám složení, ale neodráží výrazněji stupeň uspořádanosti. Hodnota  $\gamma$  se *zřetelně* mění se změnou strukturního stavu, na chemickém složení je však nezávislá. Úhel  $\beta$  se mění tak, že jeho použití pro charakteristiku krystalů alkalických živců nemá význam.

Objem základního hranolu *stoupá* s přibývajícím zastoupením ortoklasové složky.

Pro rentgenometrický výzkum s ohledem na stanovení hodnot mřížkových parametrů jsme vybrali vzorky alkalických živců z poloh zjilovělých krystalových tuřů, vyskytujících se v těchto slojích jakloveckých vrstev (namur A) v čs. části hornoslezské pánve.

1. 4. jaklovecká sloj
2. 9. jaklovecká sloj
3. 15. petřvaldská sloj

a dále dva vzorky ze syenitu třebečsko-meziríčského masívu a jeden vzorek sanidinu z trachytu od Kosovské Mitrovice (Jugoslávie):

4. ortoklas ze syenitu — V. Meziříčí
5. ortoklas ze syenitu
6. sanidin z trachytu — Jugoslávie.<sup>1</sup>

Každý ze sledovaných vzorků byl duplicitně proměřen na difraktografu čs. fy Chirana typ GON-3 za těchto podmínek:

Záření  $Cu K\alpha$ , Ni-filtr, napětí 30 kV, proud 20 mA, časová konstanta 4, tlumení 500, posun goniometru  $1/2^\circ/\text{min}$ , štěrbiny 3/10.

Pro konfrontaci byly zkoumané vzorky snímány na Guinierově-Wolfově komoře s křemenným monochromátorem za těchto podmínek: záření  $CuK\alpha$ , napětí 30 kV, proud 20 mA, expoziční doba 180 min.

Polohy intenzitních maxim na záznamech byly stanoveny odhadem středu linie v 9/10 výšky každého difrakčního vrcholu. Získané hodnoty byly považovány za základní údaje pro stanovení

mřížkových parametrů. Při vyhodnocení byl respektován vizuální výběr kvalitních difrakčních linií v podstatě dle schématu, které bylo navrženo T. L. WRIGHTEM (1968).

Dále jsme na základě limitních hodnot mřížkových parametrů publikovaných P. M. ORWILLEM (1967) provedli *indexaci* linií a výpočet mřížkových parametrů v iteračních cyklech. Výpočet byl proveden na samočinném počítači ICT 1905 námi sestaveným programem HPIND (Z. WEISS 1972) ve třech cyklech s povolenou tolerancí  $\varepsilon = 1000$ , kde:

$$\varepsilon = |\sin^2 \Theta_i^{\text{obs}} - \sin^2 \Theta_i^{\text{calc}}| \cdot 10^5$$

Program vyžaduje zadání hrubých odhadů parametrů (limitní hodnoty), typu soustavy a centrace elementární buňky. Algoritmus byl sestaven tak, aby byly zohledněny systematické chyby měření pomocí vhodně zabudované *extrapolační funkce*. Pro difraktometrické měření bylo užito funkce tvaru:

$$\Phi = \cos \Theta_i \cotg \Theta_i$$

Výpočet mřížkových parametrů se provádí na bázi minimalizace krystalografických funkcí, což lze obecně vyjádřit takto:

$$F(p_1, \dots, p_m) = \sum [\sin^2 \Theta_i - \sum R_j s_{ij}]^2,$$

kde  $F$  je minimalizovaná funkce,  $p_m$  jsou mřížkové parametry,  $s_{ij}$  a  $R_j$  jsou substituční funkce, pro něž platí:

$$s_{ij} = g_j(h_i, k_i, l_i, \lambda)$$

$$R_j = f_j(p_1, \dots, p_m)$$

Jako minimalizační metody jsme tedy užili metodu *nejmenších čtverců*, přičemž jsme funkční předpis pro každou soustavu pomocí uvedených substitucí zlinearizovali. Indexace a výběr hodnot, které nejsou vyloučeny tolerančním limitem, se provádí algoritmem, který nalézá celočíselné hodnoty indexů tak, aby vyhovovaly kvadratické formě obecně vyjádřené tvarem:

$$Q_j = Ah_j^2 + Bk_j^2 + Cl_j^2 + Dk_jl_j + El_jh_j + Fh_jk_j$$

V uvedeném algoritmu pro výpočet mřížkových parametrů je užito váhové funkce obecně vyjádřené tvarem:

$$w_i = 1/[R_{m+1} \cos \Theta_i (\cos^2 \Theta_i - 2\sin^2 \Theta_i) - \sin^2 \Theta_i]^2,$$

kde  $R_{m+1}$  je konstanta, která je upřesňována ve vnitřním cyklickém procesu zároveň s mřížkovými parametry. Uvedené programy také vypočítávají standardní odchylky mřížkových parametrů, pomocí vzorců, které byly odvozeny aplikací *zákona o šíření chyb*, přičemž pro standardní odchylky parametrů platí:

$$\sigma_p^2 = \sum_j^{m+1} \left( \frac{\partial p_j}{\partial R_j} \right)^2 \sigma R_j^2$$

K posouzení výsledků dle standardních odchylek je nutno přistupovat velmi seriózně a je nutno si uvědomit, že  $\sigma_p$  udává, jakou změnu lze očekávat u parametrů při výběru náhodných veličin  $O_{\text{obs}}$ , pochopitelně s jistou pravděpodobnostní hladinou. Hodnoty standardních odchylek je nutno brát pouze jako *jeden z ukazatelů* přesnosti a správnosti celého experimentálně vyhodnocovacího komplexu. Tento komplex je vhodné hodnotit např. také z hlediska statistického rozdělení a velikostí diferencí  $\Delta_j$ ,

$$\text{kde} \quad \Delta_j = |d_j^{\text{obs}} - d_j^{\text{calc}}|$$

Zjištěné hodnoty mřížkových parametrů u sledovaných vzorků alkalických živeč  
 The measured lattice parameter values of the investigated alkaline feldspars

Tab. 1

Vzo- rek čís.	Lokalizace vzorku	$a_0$	$\sigma_c$	$b_0$	$\sigma_b$	$c_0$	$\sigma_c$	$\beta$	$\sigma$	$\Delta$	$V$
1	4. jaklovecká sloj	8,5196	0,007	13,016	0,009	7,1761	0,006	115,55	0,05	0,005	715,8
2G	9. jaklovecká sloj	8,5019	0,009	12,972	0,016	7,1675	0,014	115,54	0,09	0,005	711,1
2D	9. jaklovecká sloj	8,5034	0,021	13,000	0,009	7,1611	0,016	115,74	0,1	0,008	710,2
3	15. petřvaldská sloj	8,5091	0,014	13,019	0,019	7,1835	0,015	116,02	0,1	0,006	715,0
4	Velké Meziříčí	8,5809	0,006	13,008	0,007	7,2062	0,003	115,95	0,06	0,003	723,2
5	Velké Meziříčí	8,5701	0,023	12,979	0,016	7,2062	0,014	115,96	0,1	0,005	720,6
6	Kosovská Mitrovica Jugoslávie	8,4821	0,014	13,000	0,002	7,1726	0,011	116,00	0,1	0,005	710,8

Dosažené finální hodnoty mřížkových parametrů u sledovaných vzorků jsou přehledně sestaveny v tab. 1. Jsou zde uvedeny vlastní hodnoty parametrů, standardní odchylky  $\sigma$ , hodnota průměrné difference  $\Delta$ , a příslušný objem elementární buňky  $V$ .

V tab. 1 jsou u vz. č. 2 uvedeny hodnoty mřížkových parametrů, získané jak z difrakčních záznamů ( $D$ ), tak i při snímkování Guinierovou-de Wolffovou komorou ( $G$ ), protože při vyhodnocování nebylo dosaženo u obou měření předpokládané shody. Stanovení mol-percentického obsahu Or-složky bylo provedeno na základě experimentálně odvozené závislosti P. M. ORWILLE (1967).

Získané hodnoty pro vzorky námi sledované jsou:

	mol % Or dle $a_0$	mol % Or dle $V$
1. 4. jaklovecká sloj	78	80
2. 9. jaklovecká sloj	74	70
3. 15. petřvaldská sloj	75	70
4. ortoklas Vel. Meziříčí	92	95
5. ortoklas Vel. Meziříčí	89	89
6. sanidin Kosovská Mitrovica, Jugoslávie	69	68

Za účelem vyhodnocení stupně uspořádanosti lze snadno sestavit  $b - c$ -diagram dle P. H. ORWILLA (1967). Změna od více uspořádaného k méně uspořádanému strukturnímu stavu má za následek vzrůst parametru  $b$  a snížení hodnoty parametru  $c$ . Pomocí změn uvedených parametrů je tedy možno zjistit uspořádanost Al : Si nezávisle na symetrii.

Lze tedy říci, že alkalické živce ze zjiřovelých krystalových tuř jakloveckých slojů náležejí sanidinu. Podobný stupeň uspořádanosti vykazuje i vz. č. 6 (Kosovská Mitrovica). U vzorků 4 a 5 byl potvrzen vyšší stupeň uspořádanosti struktury ortoklasu oproti sanidinu.

## Vyhodnocení způsobu interstratifikace u smíšených struktur samočinným počítačem

Pro klasifikaci smíšené struktury je rozhodující stupeň pravidelnosti, v jakém se jednotlivé složky střídají. Vydeme-li od smíšené Im-struktury, znamená to vlastně určit, zda ve směru osy  $c$  bude pravidelné střídání vrstev dvou typů, což lze schematicky znázornit takto:

IMIMIMIMIMIM.....,

nebo zda toto střídání bude nepravidelné, např.:

IMMIIIMMIM.....,

nebo či například více montmorillonitové partie vytvářejí v illitu oddělené oblasti. Máme-li v jílovém minerálu typu smíšené struktury dvě složky, můžeme obecně označit pravděpodobnost výskytu vrstvy typu A jako  $p_A$  a pravděpodobnost výskytu vrstvy B jako  $p_B$ . Pravděpodobnost, že vrstva typu B následuje v určitém zvoleném směru vrstvu A, lze označit jako  $p_{AB}$ . Obdobně můžeme dojít k dalším pravděpodobnostem, jako  $p_{AA}$ ,  $p_{BB}$ ,  $p_{BA}$  atd. Soubor těchto pravděpodobnostních koeficientů definuje *interstratifikační stav* smíšené struktury.

Na základě těchto poznatků můžeme smíšené struktury rozdělit do tří základních skupin:

- a) pravidelně smíšené struktury
- b) nepravidelně smíšené struktury
- c) zonárně smíšené struktury

Toto jsou ovšem vyhraněné základní typy. Ve skutečnosti však existují převážně *přechodové* stupně mezi těmito základními typy.

V počátku této části jsme konstatovali, že naše analýza bude zaměřena na stanovení podílů jednotlivých složek ve smíšených IH-strukturách a na studium způsobu interstratifikace. Pro studium smíšených struktur je tedy nutno, po přechozí speciální přípravě vzorku (např. sedimentací), provést rentgenovou analýzu.

Vzhledem k tomu, že interstratifikace se projevuje především ve směru osy  $c$ , je nutno všimnout si hlavně sledu bazálních reflexí 001. Po zjištění sledu bazálních reflexí, resp. polohy jejich maxim je nutno provést přesné proměření jejich intenzit. Pro další vyhodnocení, jak způsobu interstratifikace, tak i zastoupení jednotlivých složek, je zvláště za předpokladu, že jde o vrstvy, jež mají stejný strukturní faktor, výhodná Fourierova metoda transformace, prováděná pomocí SAPO.

### Fourierova transformace

Vyjádříme nyní funkčně pravděpodobnost výskytu dané bazální distance uplatňující se ve smíšené struktuře. Označme pak funkci splňující tyto vlastnosti  $W(R)$ . Jak ukázal D. M. C. MAC EWAN (1956), lze tuto funkci vyjádřit Fourierovou transformací:

$$W(R) = \frac{a}{\pi} \int_0^{\infty} A(\mu) \cos \mu R d\mu, \quad (1)$$

kde

$$A(\mu) \text{ je funkcí } \frac{I}{LP |F_i|^2}$$

$|F|^2$  kvadrát strukturního faktoru vrstvy,  $I_r$  hodnota absolutní intenzity bazálních reflexí. Funkce  $W(R)$  tedy vyjadřuje *pravděpodobnost*, s níž ve vzdálenosti  $R$  od libovolné vrstvy existuje další vrstva. Právě průběh této funkce ukazuje možnost stanovit *charakter* střídání vrstev ve smíšené struktuře. Na uvedenou funkci lze pohlížet jako na zjednodušenou *Pattersonovu* řadu s neracionálními souřadnicemi, tj. řadu odpovídající nekonečně velkému základnímu hranolu. Uvedený integrální tvar (1) budeme tedy aproximovat řadou tvaru:

$$W(R) = \frac{a}{\pi} \sum_i A(i) \cos(\mu_i R),$$

kde  $A(i) = I_i / (LP_i |F|^2)$   $\mu_i = 4\pi \sin \Theta_i \lambda$

V tomto vzorci je zahrnut vliv opraveného faktoru  $LP$ , který lze vyjádřit tvarem:

$$LP = (1 + \cos^2 2\Theta) / \sin 2\Theta$$

Strukturní faktor vrstvy je počítán vzhledem k danému modelu před vlastní Fourierovou transformací.

Pro strukturní faktor obecně platí:

$$F_1 = \sum_s N_s f_s \exp [2\pi i d^* Z_s - B \sin^2 \theta / \lambda^2],$$

kde

$$\begin{aligned} N_s & \text{ je počet atomů typu } s \text{ v } 1 \text{ \AA}^2 \\ Z_s & \text{ } Z\text{-ové koordináty } s\text{-tého atomu} \\ f_s & \text{ atomový faktor} \\ d^* & = 2 \sin \theta / \lambda \end{aligned}$$

Atomový faktor pro každý typ, atom  $\mu$  je počítán interpolací, při tabelárním zadání rozptylové křivky. Při zadání rozptylových křivek je možno užít buď mezinárodních tabulek, nebo programu ATFACT (S. DUROVIČ 1971) pro samočinný počítač, který počítá hodnoty at. faktoru přímo v potřebném rozsahu na základě Diracových — Sleaterových vlnových funkcí.

Uvedený strukturní faktor vrstvy představuje příspěvek vrstvy ke změně amplitudy rozptylu ve směru 001 reciprokého prostoru. Lze ukázat, že strukturní faktor závisí pouze na podstatných atomech, resp. na jejich  $Z$ -ových souřadnicích. Obecně je  $F$  komplexní funkce, ale v našem případě pattersonovské aplikace nás zajímá veličina  $|F|^2$ , pro níž bude platit:

$$\begin{aligned} |F|^2 & = [\sum_s N_s f_s \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \cos(2\pi d^* Z_s)]^2 + \\ & + [\sum_s N_s f_s \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \sin(2\pi d^* Z_s)]^2 \end{aligned}$$

V případě, že projekce vrstvy na osu  $Z$  má střed symetrie, stává se  $F$  reálnou funkcí. V praxi neklademe na rozdílnost pojetí v tom smyslu důraz, neboť to nevede k významným omylům a zjednoduší to výpočet. V př. IM-struktur předpokládáme celkem oprávněně, že strukturní faktor střídajících se vrstev je shodný. Tyto předpoklady však nemusí beze zbytku platit při sledování interstratifikace slídivých a chloritových směsí. Za jednotku plochy slaje je brána v úvahu plocha  $1 \text{ \AA}^2$ .

Popišme nyní stručně algoritmus programu MIXFOUR, který byl sestaven na základě této analýzy.



- Zadání hodnot  $r, I_i, \theta_i$ . Tyto hodnoty získáme proměřením difrakčního záznamu, kde  $r$  je počet přispívajících bazálních reflexí.
- Zadání tabulek rozptylových křivek pro všechny druhy atomů.
- Zadání hodnot  $N_s, Z_s$  pro každý atom.
- Výpočet kvadrátu strukturního faktoru pro každou žádanou hodnotu  $\theta_i$ .
- Výpočet

$$d_i = \lambda / 2 \sin \theta_i \quad \mu_i = 2\pi / d_i$$

- Výpočet hodnoty smíšeného geometrického faktoru  $LP_i$  v závislosti na hodnotách  $\theta_i$ .
- Výpočet koeficientu  $A_i$  dle:

$$A_i = 2[1000 I_i / (LP_i |F_i|^2)]^{1/2}$$

- Stanovení hodnoty  $\alpha_i = \mu_i \cdot R$ , kde  $R$  se bude měnit v ekvidistantních krocích v intervalu  $\langle 1,50 \rangle \text{ \AA}$
- Provedení vlastní sumace pro jednotlivá  $R$  dle:

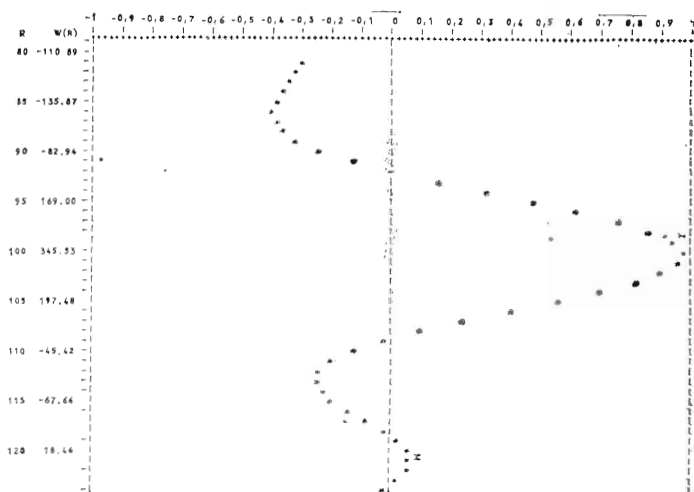
$$W(R) = \sum_i A_i \cos(\mu_i R)$$

Pro snadnější interpretaci jsou hodnoty transformované funkce  $W(R)$  vyneseny graficky pomocí počítače v ekvivalentních zvolených krocích.

Jako ukázkou funkce popsaného programu uvedeme na obr. 1 část rozvoje funkce  $W(R)$  pro smíšenou illit–montmorillonitovou strukturu.

*Generování pravděpodobnostních modelů a interpretace průběhu transformované funkce  $W(R)$ .*

Obecně lze říci, že funkce  $W(R)$  má řadu maxim. Většina těchto maxim odpovídá určitým mezivrstevním vzdálenostem. Výjimkou je maximum na počátku, jež vzniká



Obr. 1. Výstup počítače s grafickým znázorněním části rozvoje funkce  $W(R)$  po smíšenou IM strukturu

Fig. 1. The computer printout of a part of the  $W(R)$  function evolution for a mixed IM structure

v důsledku toho, že počet nulových mezivrstevních vzdáleností je rovný počtu vrstev. Kromě tohoto vrcholu se objevuje ještě několik obvykle nevysokých nepravých vrcholů, které však při správné volbě modelu lze rozpoznat a jež nejsou nikterak významné. Ostatní pravá maxima jsou dvojího druhu.

- a) primární vrcholy, t j. vrcholy odpovídající vzdálenostem mezi přilehlými vrstvami,
- b) kombinační vrcholy, t j. vrcholy odpovídající vzdálenostem mezi vrstvami, jež bezprostředně spolu nesousedí.

Plochy maxim jsou *úměrné* pravděpodobnosti výskytu uvedených vzdáleností. Jelikož šířka maxim je v podstatě konstantní, lze po dalších úvahách vycházet z jejich výšky, nikoliv plochy, což zjednoduší proces vyhodnocení. To, že navržený model je správný, potvrdí *celkový průběh*  $W(R)$  a *malý rozptyl* v oboru záporných čísel. Primární vrcholy, resp. jejich pozice na vodorovné ose, odpovídají  $d(001)$  zůčastněných složek. Kombinační vrcholy pak identifikujeme nejlépe tak, že na základě hodnot  $d(0_{001})$  kombinujících se složek vypočteme, kam mohou být tyto umístěny, a hledáme, zda se v předpokládaném místě uvedené vrcholy vyskytují.

Máme-li jednotlivé vrcholy určeny jak polohou, tak i hodnotou příslušného maxima funkce  $W(R)$ , přikročíme k hledání nejhodnějšího pravděpodobnostního modelu interstratifikace.

☛ Pro výšky teoretických relativních maxim musí být splněno v primární i každé kombinační úrovni:

$$\begin{aligned} h_A + h_B &= 1 \\ h_{AA} + h_{AB} + h_{BB} &= h_{AA} + h_{BA} + h_{BB} = 1 \\ h_{AAA} + h_{AAB} + h_{ABB} + h_{BBB} &= 1 \end{aligned}$$

V souhlase s těmito vztahy přepočteme výšky maxim získané Fourierovou transformací na měřené relativní výšky. Při správně provedeném experimentu a jeho vyhodnocení platí tyto vztahy současně. Vzhledem k tomu, že  $p_A$  a  $p_B$  určují podíl dvou základních složek ve vzorku, volili jsme pro přepočet na relativní výšky jako vztážnou, primární úroveň.

Srovnávejme nyní měřené výšky se souborem pravděpodobnostních modelů, příslušných jistým pravděpodobnostem  $p_A$ ,  $p_B$ , za které lze tedy považovat měřené relativní  $h_A$ ,  $h_B$ . Celý soubor byl získán tak, že se zbylých čtyř základních parametrů  $p_{AA}$ ,  $p_{BB}$ ,  $p_{BA}$ ,  $p_{BB}$  byl stanoven jeden jako základní parametr a ostatní byly k němu vypočítány. Je-li  $p_A < p_B$ , je vhodnější volit jako základní parametr  $p_{AA}$ , je-li  $p_A \geq p_B$ , je vhodné volit základní parametr  $p_{BB}$ . Základní parametr je měněn v intervalu  $[0,1]$  v ekvidistantních krocích 0,01. Získáme tak soubor 101 modelů, z čehož je vybrán nejlépe odpovídající teoretický model vzhledem k porovnání vypočtených a měřených výšek.

Vzhledem k pracnosti uvedeného procesu byl sestaven program GENER pro samočinný počítač, který generuje soubory pravděpodobnostních modelů. Tak jako přešel je i tento program zapsán v jazyce FORTRAN.

### Modelování difrakčních záznamů počítačem ]

Při studiu izomorfních substitucí v přírodních i umělých krystalických fázích je důležité znát, jakým způsobem se vstup cizích atomů nebo iontů do hostitelské struktury projevuje na difrakčním záznamu směsné krystalické fáze. Modelování difrakčního záznamu nám umožní předem stanovit bližší povahu těchto změn. Uvedeného postupu je možno s výhodou užít pro teoretické výpočty série difrakčních záznamů a pak porovnáním s naměřenou skutečností u daného vzorku usuzovat

na případné změny ve struktuře sledovaného minerálu, které nastaly např. vlivem různých genetických podmínek. Při vlastním řešení neznámé struktury látky je možno konfrontovat tímto způsobem měřený práškový záznam s vypočteným, jenž byl odvozen na základě zjištěných strukturních parametrů. Poměrně značné uplatnění dále popsané metodiky je možno nalézt při bližším studiu struktury látek, u nichž nelze připravit ani nalézt vhodný monokrystal a je k dispozici pouze prášková frakce.

Chceme-li tedy modelovat na základě znalosti parametrů struktury příslušný difrakční záznam látky, lze užít algoritmizovaného postupu, který řeší otázku modelování i s grafickou interpretací záznamu.

Vyjdeme ze základního tvaru pro intenzitu difraktovaného paprsku na polykrystalickém vzorku:

$$I = I_0 \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \frac{\operatorname{tgh} pq}{pq} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} n |F|^2 \frac{S}{2\mu},$$

kde:

$I_0$  = intenzita primárního paprsku,

$N$  počet jednotkových buněk v jednotce objemu

$n$  faktor četnosti, který vyjadřuje násobnost reflexních rovin, čili počet rovin v krystalu, mající stejnou interplanární distanci

$p$  počet rovin koherentně difraktujících

$q$  koeficient primární extinkce

$|F|^2$  kvadrát strukturního faktoru

$S$  průřez primárního paprsku

$LP$  je faktor vhodný pro difrakci na polykrystalickém materiálu,  $\lambda$  vlnová délka.

Rozebereme nyní námi sestavený algoritmus pro modelování záznamu, složený z těchto základních bodů:

### 1. Generování souboru hodnot $hkl$ a $d$ s předepsanými omezeními

Řešme celočíselně kvadratickou formu:

$$1d^2 = Q = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Elh + Fhk,$$

kde

$$A = a^{*2} \quad B = b^{*2} \quad C = c^{*2} \quad D = 2b^*c^* \cos \alpha^*$$

$$E = 2c^*a^* \cos \beta^* \quad F = 2a^*b^* \cos \gamma^*$$

vzhledem k  $h, k, l$ , jejichž maximální a minimální hodnotu předepíšeme, čímž generování souboru vlastně omezíme shora a zdola. Při tomto postupu předpokládáme, že hodnoty mřížkových parametrů jsou známy. Způsob centrace elementární buňky je zohledněn zařazením jen takových linií, které vyhovují reflexním podmínkám pro daný centrační typ.

### 2. Výpočet kvadrátu strukturního faktoru

Předpokládejme, že platí:

$$|F(hkl)|^2 = A'^2 (hkl) + B'^2 (hkl),$$

kde

$$A' = \sum_{i=1}^s f_i A_i \quad i = 1, \dots, s$$

$$B' = \sum_{j=1}^{r_i} f_j B_j \quad j = 1, \dots, r_i$$

$$A_i = \sum_{j=1}^{f_i} \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j),$$

$$B' = \sum_i f_i B_i$$

$$B_i = \sum_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j),$$

kde:

$f$  = počet různých druhů atomů,

$s_i$  počet atomů  $i$ -tého druhu,

$r_i$  atomový faktor  $i$ -tého druhu atomů,

$x_j, y_j, z_j$  souřadnice atomů.

Hodnoty atomového faktoru  $f_i$  je nutno zadávat tabelárně, a to buď dle mezinárodních tabulek, nebo s užitím programu *S*. Duroviče pro samočinný počítač.

### 3. Korekce faktorem četnosti $n$

Pro korekci faktorem četnosti musíme nejprve stanovit jeho hodnotu s ohledem na příslušnou krystalografickou soustavu a odpovídající souměrnostní podgroupu. Rozdělení na jednotlivé podgroupy představuje tabulka 3. Tato tabulka byla sestavena na základě BUERGEROVY (1967) klasifikace.

### 4. Výpočet $\mu$ a korekce faktorem $A$

Pro výpočet absorpčního koeficientu platí známý vztah:

$$\mu = G \sum_i p' \left( \frac{\mu^*}{\rho} \right)$$

a pro hodnotu  $A$  pak:

$$A = \frac{S}{2\mu}$$

### 5. Stanovení sumačního intenzitního maxima s ohledem na vzájemné ovlivnění linií

Předpokládejme, že průběh intenzitní funkce difrakční čáry odpovídá lorentzovskému funkčnímu tvaru:

$$y = a_1 / \left[ 1 + \left( \frac{x - a_3}{a_2} \right)^2 \right],$$

kde:

$a_1$  = maximální výška,

$a_2$  = poloviční šířka (pološířka), t. j. vzdálenost od polohy maxima v jedné polovině výšky,

$a_3$  = poloha maxima.

Vzhledem k tomu, že intenzitní funkce dané linie je superpozice hlavní a přispívajících intenzitních složek na difrakčním záznamu, pak je možno zavést Lorentzovskou sumační intenzitní funkci tvaru:

$$I(x) = \sum_{i=1}^n a_1^{(i)} \left/ \left[ 1 + \left( \frac{x - a_3^{(i)}}{a_2^{(i)}} \right)^2 \right] \right.,$$

kde  $n$  je počet přispívajících složek.

Hodnota koeficientu  $a_1^{(i)}$  je vlastně údajem vypočteným pro jednotlivé linie po zavedení korekcí základní hodnoty kvadrátu strukturního faktoru. Hodnota  $a_3^{(i)}$  je  $d$ -hodnota příslušné difrakční linie. Pro jednotlivé  $x$  s ekvidistantním krokem  $\Delta x$  pak získáme vlastní průběh difrakčního záznamu. Maximální hodnoty intenzit IPK pak získáme snadno dosazením generovaných  $d$ -hodnot za  $x$ , s ohledem na přispívající linie vyjádřené vektorem  $a_3$ . Hodnotu koeficientu  $a_2$  je nutno udávat s ohledem na danou látku a požadovaný způsob sumace. Na základě takto pojaté analýzy byl sestaven program DIFZAZ pro samočinný počítač zapsaný v jazyce FORTRAN.

Uvedenému programu je nutno zadávat prostorovou grupu, omezovací podmínky pro generování linií, tabulky rozptylových křivek, četnost atomů, jejich souřadnice a teplotní faktory.

Jako ukázkou výpočtu dle popsaného programu uvedeme část výstupu z počítače při modelování difrakčního záznamu  $\alpha - \text{SiO}_2$  v tab. 2 a obr. 2.

Četnostní podgrupy  
The multiplicity sub-groups

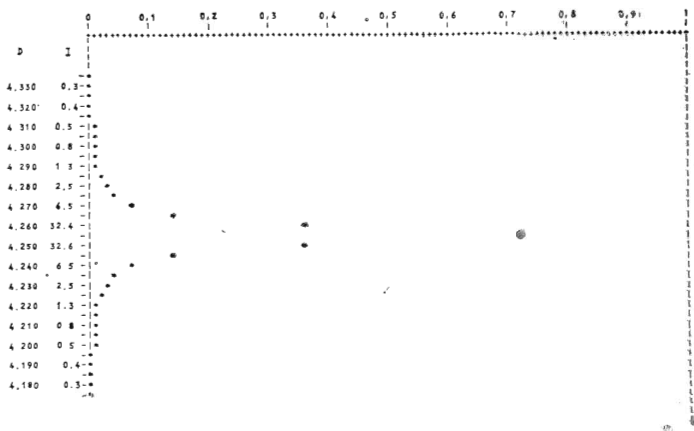
Tab. 3.

Soustava	Symetrie	Podgrupa (NO)
Kubická	23 $2/m \bar{3}$	1.
	432 43 m $4/m \bar{3} 2/m$	2.
Tetragonální	4, $\bar{4}$ , 4/m	1.
	422, 4 mm, $\bar{4} 2 m, \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	2.
Hexagonální	3, $\bar{3}$	1.
	32, 3 m, $\bar{3} 2/m$	2.
	6, $\bar{6}$ , 6/m	3.
	622, 6 m m $\bar{6} m 2, \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	4.
Ortorombická	222, m m 2 $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	1.
Monoklinická	2, m, 2/m	1.
Triklinická	1, $\bar{1}$	1.

Numerické hodnoty počítačem vypočteného difrakčního záznamu  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$   
 Numerical values of the computed diffraction record for the  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$

Tab. 2

H	K	L	CF	2. THETA	D	FC2	F LP	IKOR	IREL	IPK
0	0	1	2	16.4008	5.40460	0.000	0.00	0.00	0	0
1	0	0	6	20.8782	4.25458	260.149	15091.60	90549.61	65	65
1	0	1	6	26.6645	3.34302	668.045	23187.30	139123.80	100	100
0	0	2	2	33.1506	2.70227	0.000	0.00	0.00	0	0
1	1	0	6	36.5803	2.45640	338.075	5946.54	35679.27	25	25
1	0	2	6	39.5042	2.28107	337.882	5014.69	30088.11	21	21
1	1	1	12	40.3298	2.23626	90.736	1286.12	15433.44	11	11
2	0	0	6	42.4926	2.12731	318.983	4023.25	24139.49	17	17
2	0	1	6	45.8394	1.97948	181.702	1932.06	11592.38	8	8
1	1	2	12	50.1889	1.81766	595.106	5150.98	61811.74	44	44
0	0	3	2	50.6703	1.80151	79.128	670.17	1340.35	0	3
2	0	2	6	54.9284	1.67151	87.705	618.15	3708.91	2	2
1	0	3	6	55.3806	1.65893	7.806	54.00	324.01	0	0
2	1	0	12	57.2901	1.60809	16.417	105.17	1262.09	0	0
2	1	1	12	60.0202	1.54131	271.915	1568.72	18824.64	13	13
1	1	3	12	64.0999	1.45271	138.321	690.10	8281.22	5	5
3	0	0	6	65.8537	1.41820	75.257	354.23	2125.37	1	1
2	1	2	12	67.8135	1.38191	149.085	659.56	7914.73	5	11
2	0	3	6	68.2137	1.37478	1071.262	4681.62	28089.69	20	21
3	0	1	6	68.3845	1.37176	3.928	17.08	102.46	0	15



Obr. 2. Výstup počítače s grafickou interpretací části vypočteného difrakčního záznamu  $\alpha$  —  $\text{SiO}_2$   
 Fig. 2. The computer printout of the graphical interpretation of a part of the computer diffraction record for  $\alpha$  —  $\text{SiO}_2$

#### LITERATURA

BROWN, G. 1961: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals London.  
 BURGER, M. J. 1967: Crystal Structure analysis, John Wiley, London.  
 COLE, N. F. — LANCUCKI, C. J. 1966: Tabular data of Layer structure Factors clay minerals. Acta crystallogr. (Kobenhavn) 21, 836.  
 ĎUROVIČ, S. 1971: Program pro výpočet atomových faktorů na CDC — 3300.  
 MAC EWAN, M. C. 1956: Fourier Transform methods for Studying Scattering from Lamellar System. Kolloid, Z., Band 149, Heft 2—3.  
 ORVILLE, P. M. 1967: Unit-cell parameters of the microcline-low albite and the sanidine-high albite solid solution series. Amer. Mineralogist, (Washington), Vol. 52, pp. 55—86.  
 SLANSKÝ, E. 1969: Jílové minerály smíšených struktur a metodika jejich určování. Čas. Mineral. Geol. (Praha), 2, 185—193.  
 WEISS, Z. 1972: Aplikace numerických metod při určování mřížkových parametrů. VVUÚ, Ostrava.  
 WRIGHT, T. L. — STEWART, D. B. 1968: X-ray and optical study of alkali feldspars I Amer. Mineralogist (Washington), Vol. 53, 38—87.





## Hodnocení rovinné a prostorové skruktury — aplikace v geo-vědách

(11 obr. v textě)

ZDENĚK MINISTR\*

### RÉSUMÉ

Práce má dve časti z ktorých jedna pojednáva o metódach stanovovania dvoch a troj-rozmerných štruktúrnych (petroštruktúrnych) parametrov, druhá o komplexných vlastnostiach agregátov.

Autor podáva rozbor možnosti popisu pravidelných a nepravidelných tvarov nerastných zrn a o praktických možnostiach samočinnej stereologickej analýzy. Ďalej pojednáva o popise štruktúr deskriptormi: koeficientom separácie, kontinuity, členitosti a i., ktoré charakterizujú aj históriu skúmaných štruktúr.

Záverom sú analyzované možnosti úplného popisu štruktúr stereologickými metódami.

### Určení základních strukturních veličin

Určením členitosti tvaru rovinných a prostorových strukturních útvarů lze prostřednictvím údajů získaných přímkovým rozbořením obrazu v rovině řezu stanovit střední velikost těchto útvarů, u pravidelných příznačných rozměrem, u nepravidelných průměrem kruhu o stejné ploše nebo průměrem koule o stejném objemu.

Přímkovým rozbořením se stanoví měrný počet hranic útvarů, t.j. počet na jednotku délky přímkou či soustavy přímek položených na obraz struktury. Prostorové veličiny lze stanovit u prostorově rovnoměrné struktury, u níž je měrný počet útvarů zasazených přímkou a podíl úseků přímkou vytínaných útvarů ve všech směrech stejný. U takové struktury je objemový podíl strukturní složky roven plošnému i přímkovému podílu.

Výhodou určení tvaru podle členitosti pomocí měrného obvodu u rovinných anebo měrného povrchu u prostorových útvarů je, že tyto měrné strukturní veličiny lze snadno a přesně určit přímkovým rozbořením, tedy způsobem, kterým pracují samočinné přístroje pro hodnocení struktur.

Jsou uvedeny vztahy pro hodnocení struktury jednoduchými pomůckami a přístroji pomocí měrných stereometrických veličin i samočinnými přístroji, které rozloží obraz o určité ploše do řádků. Jsou porovnány různé způsoby stanovení velikosti částic prášku mikroskopem a popsáno použití uvedených vztahů pro stanovení prostorové velikosti částic prášku jako strukturní složky.

\* Ing. Zdeněk Ministr, ČKD Praha, závod Polovodiče, Budějovická 5

## Měrný obvod a měrná délka rovinných útvarů

Měrný obvod  $R$  rovinného útvaru je dán poměrem jeho obvodu  $u$  a plochy  $f$ . Za předpokladu, že vztah

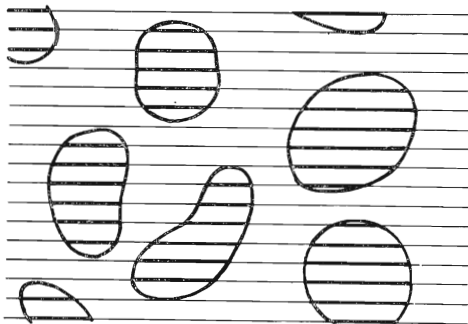
$$R = \frac{u}{f}$$

platí pro střední hodnoty množiny útvarů (obr. 1), je měrná délka  $P$  hranic  $N$  útvarů na jednotce plochy

$$P = uN = RV,$$

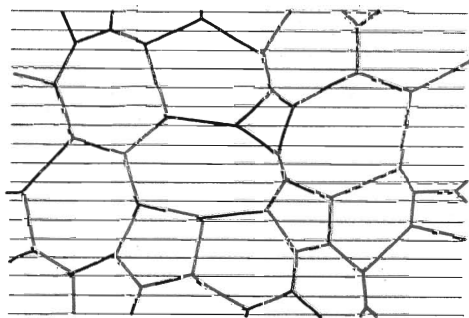
kde  $V$  je plošný podíl útvarů na jednotce plochy ( $V = fN$ ). Pro jednosložkovou strukturu útvarů, které vyplňují plochu (obr. 2) tak, že vždy dva útvary mají společnou hraniční čáru, je

$$P = \frac{R}{2}$$



Obr. 1. Při přímkovém rozboru dvousložkové struktury se stanoví podíl  $V$  a měrný počet  $q$  úseků přímk. Střední délka úseku tzv. Heynova velikost  $d_H = V/q$ .

Fig. 1. During a linear analysis of a 2 phase material, two parameters are usually measured — the relative proportion ( $V$ ) and the average number ( $q$ ) of the linear intercepts. The average intercept length, called the Heyn's size is  $d_H = V/q$ .



Obr. 2. U jednosložkové struktury se stanoví jen měrný počet  $m$  hranic. Střední délka úseku  $d_H = 1/m$ .

Fig. 2. In case of a monophase specimen, only the average number of boundaries is measured. Here the average intercept length  $d_H = 1/m$ .

Měrná délka hranic se stanoví přímkovým rozborem, při němž se na strukturu položí soustava přímek o celkové délce  $L$ . Vztah pro stanovení měrné délky hranic přímkovým rozborem vychází ze známého Buffonova pokusu s jehlou, kterou lze nahradit čarou libovolně zakřivenou, přičemž

$$P = \frac{1}{2} \pi m,$$

kde  $m$  je měrný počet průsečíků čar s přímkami, který se stanoví z počtu  $M$  průsečíků čar s přímkami délky  $L$  ( $M/L = m$ ). Nebo lze obrys jehly nahradit útvary libovolného tvaru se souvislým, uzavřeným obvodem, přičemž

$$P = \pi q,$$

kde  $q$  je měrný počet útvarů jedné složky zasažených přímkami, který se stanoví z počtu  $Q$  úseků přímek délky  $L(Q/L = q)$ .

### Měrný povrch prostorových útvarů

Měrný povrch  $T$  prostorového útvaru je dán poměrem jeho povrchu  $s$  a objemu  $v$ . Za předpokladu, že vztah

$$T = \frac{s}{v}$$

platí pro střední hodnoty množiny útvarů, je měrný povrch  $S$  množiny  $\bar{N}$  útvarů v jednotce objemu vztažený na jednotku objemu, v němž jsou útvary rozptýleny

$$S = s\bar{N} = T\bar{V},$$

kde  $\bar{V}$  je objemový podíl útvarů v jednotce objemu ( $\bar{V} = v\bar{N}$ ). Pro prostorově rovnoměrnou strukturu platí, že objemový podíl je roven plošnému ( $\bar{V} = V$ ). Pro jedno-složkovou strukturu útvarů, které vyplňují prostor tak, že vždy dva útvary mají společnou hraniční plochu, je

$$S = \frac{T}{2}$$

Vztah pro stanovení měrného povrchu  $S$  hraniční plochy přímkovým rozbořem vychází z Cauchyho věty, podle níž velikost libovolné prostorové plochy je rovna dvojnásobku střední hodnoty plochy promítnuté do všech směrů, přičemž

$$S = 2m,$$

kde  $m$  je měrný počet průsečíků hraničních ploch s přímkami. Pro oddělené útvary libovolného tvaru se souvislým uzavřeným povrchem je

$$S = 4q,$$

kde  $q$  je měrný počet útvarů jedné složky zasažených přímkami. Pro prostorově rovnoměrnou strukturu tudíž platí, že

$$S = \frac{4}{\pi} P$$

### Měrný obvod je mírou tvaru a členitosti rovinných útvarů

Pro mnohoúhelníky, jejichž strany jsou tečnami ke kruhu o průměru  $d_a$ , platí, že

$$R = \frac{4}{d_v}$$

Pro pravidelné útvary, jejichž velikost se určí jediným příznačným rozměrem  $d_p$ , je možno psát, že

$$R = \frac{k'}{d_k}$$

Například pro obdélníky i pro elipsy šířky  $d_k$  s poměrem os  $x = 1$  až  $\infty$  je mírou tvaru  $k' = 4$  až  $2$ . Pro libovolné útvary, jejichž velikost je vhodné určit průměrem ekvivalentního kruhu  $d_e$ , jehož plocha je rovna střední ploše útvaru  $f$ , platí, že

$$R = \frac{k}{d_e},$$

přičemž  $k$  je mírou členitosti rovinného útvaru. Dosazením za  $d_e = \sqrt{\frac{4}{\pi} f}$  je

$$k = \frac{u}{f} d_e = \frac{2u}{\sqrt{\pi f}}$$

Nejmenší členitost má kruh s  $k = 4$ . Jiné útvary se souvislým obvodem mají  $k$  větší než  $4$ . Tato míra členitosti  $k$  byla autorem původně (Z. MINISTR 1954) také nazvána tvarovým činitelem, což ale není vhodné, neboť útvary rozdílného tvaru mohou mít stejnou členitost.

*Měrný povrch je mírou tvaru a členitosti prostorových útvarů*

Pro tělesa, jejichž stěny jsou tečnými ke kouli průměru  $\bar{d}_k$ , platí, že

$$T = \frac{6}{\bar{d}_v}$$

Pro pravidelná tělesa — útvary, jejichž velikost se určí jediným příznačným rozměrem  $\bar{d}_p$ , je možno psát, že

$$T = \frac{K'}{\bar{d}_p},$$

Například pro čtvercové hranoly i pro elipsoidy tloušťky  $\bar{d}_p$  s poměrem os  $x = 1$  až  $\infty$  je mírou tvaru  $K' = 6$  až  $4$  a pro desky s  $x = 1$  až  $\infty$  je  $K' = 6$  až  $2$ .

Pro libovolné útvary, jejichž velikost je vhodné určit průměrem ekvivalentní koule  $d_e$ , jejíž objem je roven objemu útvaru  $v$ , lze psát, že

$$T = \frac{K}{d_e}$$

přičemž  $K$  je mírou členitosti prostorového útvaru. Dosazením za  $\bar{d}_e = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} v}$  je

$$K = \frac{s}{v} \bar{d}_e = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} \frac{s}{v^{2/3}}$$

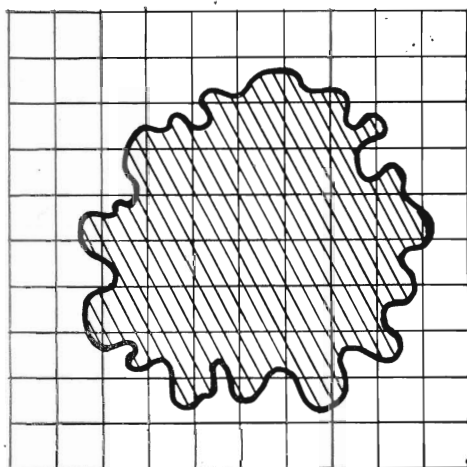
↑ Koule má nejmenší členitost  $K = 6$  a všechny jiné útvary mají  $K$  větší než  $6$ , s výjimkou útvarů s nesouvislým povrchem (póry). Tento číselný členitostní faktor byl původně také nazván tvarový. Je ve vztahu k členitosti útvarů, vzniklých řezem prostorových útvarů. U koule je  $K/k = 6/4$  a u útvaru podobného kouli je velmi blízký této hodnotě.

## Určení míry členitosti rovinných a prostorových útvarů

Členitost pravidelných rovinných útvarů se vypočte z obvodu a plochy použitím uvedeného vztahu. Členitost nepravidelných útvarů se určí použitím vztahu

$$k = \frac{2u}{\sqrt{\pi f}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{x}{\sqrt{y}} = 0,887 \frac{x}{\sqrt{y}}$$

dosazením za  $u = \pi/4$  a  $f = \Delta^2 y$ , přičemž  $x$  je počet průsečíků obvodu útvaru s čtvercovou mříží o straně  $\Delta$  a  $y$  je počet průsečíků této mříže, které padnou na útvar (obr. 3).



▲ Obr. 4. Stupnice pro stanovení členitosti i kulovitých útvarů porovnáváním  
Fig. 4. A graticule for the determination of the degree of articulation of rounded particles.

◀ Obr. 3. Členitost nepravidelného útvaru  $k = 0,887 x/\sqrt{y}$ , kde  $x$  je počet průsečíků obvodu s čtvercovou mříží a  $y$  je počet průsečíků mříže, které padnou na útvar.

Fig. 3. The articulation of an irregular feature is  $k = 0,887 x/\sqrt{y}$ , where  $x$  is the number of intercepts of its boundary with with a square aperture grid and  $y$  is the number of grid line intersection points lying within that feature.

Z důvodů, které budou objasněny, je vhodné stanovit členitost množiny útvarů jako statistickou veličinu. Dosazením za  $u = P/N$  a  $f = V/N$  je

$$k = \frac{2}{\sqrt{\pi}} P (VN)^{-1/2}$$

Při přímkovém rozboru je  $P = \pi q$ . Výsledný vztah je uveden v tab. 1.

U pravidelných prostorových útvarů lze členitost vypočítat z povrchu  $s$  a objemu  $v$  použitím uvedeného vztahu. Z těch útvarů, které mohou vyplnit prostor, má nejmenší členitost kuboektaedr (6,59) a kosočtverečný dvanáctistěn (6,62). Lze předpokládat, že nepravidelné útvary podobné tomuto čtrnácti- a dvanáctistěnu budou mít  $K = 6,6$ .

Prostorovou členitost nepravidelných kulovitých útvarů lze stanovit podle členitosti kruhovitých v rovině řezu za předpokladu, že  $K/k = 6/4$  (obr. 4).

### Velikost rovinného útvaru určena průměrem kruhu

Členitost rovinného útvaru  $k$  umožňuje stanovit velikost rovinného útvaru, danou středním průměrem kruhu o stejné ploše, podle střední délky úseků přímek, tzv. Heynovy velikosti  $d_H$  vztahem odvozeným autorem (Z. MINISTR 1970)

Přímkový rozbor struktury jedno- a vícesložkové Linear analysis single-phase multi-phase structure		Kruhový rozbor struktury jedno- a vícesložkové Circular analysis single-phase multi-phase structure		
$P$	$\frac{\pi}{2} m$	$\pi, q$	$\frac{1}{2} \frac{n}{D}$	$\frac{p}{D}$
$k$	$\frac{\sqrt{\pi} m}{\sqrt{N}}$	$\frac{2\sqrt{\pi} q}{\sqrt{VN}}$	—	—
$d_e$	$\frac{k}{\pi} \frac{1}{m}$	$\frac{k}{\pi} \frac{V}{q}$	$k \frac{D}{n}$	$k \frac{D}{p} V$
$d_e$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{N}}$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{V}{N}}$	—	—
	1.128	1.128		
$S$	$2 m$	$4 q$	$\frac{2}{\pi} \frac{n}{D}$	$\frac{4}{\pi} \frac{p}{D}$
$K$	$\frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi} m}{\sqrt{N}}$	$\frac{3\sqrt{\pi} q}{\sqrt{VN}}$	—	—
$\bar{d}_e$	$\frac{K}{4} \frac{1}{m}$	$\frac{K}{4} \frac{V}{q}$	$\frac{K}{4} \frac{\pi D}{n}$	$\frac{K}{4} \frac{\pi D}{p} V$
$\bar{d}_e$	$\frac{3}{4} \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{1}{N}}$	$\frac{3}{4} \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{V}{N}}$	—	—
	1,329	1,329		

- $P$  — měrná délka hranic na jednotce plochy (cm<sup>-1</sup>)
- $S$  — měrný povrch na jednotce objemu (cm<sup>-1</sup>)
- $n$  — počet hranic protatých kruhem o průměru  $D$
- $m$  — měrný počet hranic protatých přímkami (cm<sup>-1</sup>)
- $p$  — počet útvarů zasazených kruhem o průměru  $D$
- $q$  — měrný počet útvarů zasazených přímkami (cm<sup>-1</sup>)
- $d_e$  — ekvivalentní průměr kruhu o střední ploše
- $\bar{d}_e$  — ekvivalentní průměr koule o stejném objemu
- $k, K$  — rovinný a prostorový činitel členitosti útvarů
- $V$  — plošný nebo objemový podíl útvarů
- $P$  — specific line length per unit area (cm<sup>-1</sup>)
- $S$  — specific surface per unit volume (cm<sup>-1</sup>)
- $n$  — number of intersections of a circle diameter  $D$  with the line grid or with the grain boundaries
- $m$  — number of intersection points of a line traversing the structure per unit length
- $p$  — number of features intersected by the circle
- $q$  — number of intercepts produced by the traversing line per unit length
- $\bar{d}_e, \bar{d}_e$  — equivalent circle or sphere diameter
- $k, K$  — two-and three dimensional ..... factors
- $V$  — area or volume fraction of the features

$$d_e = \frac{k}{R} = \frac{k}{\pi} \frac{V}{q} = \frac{k}{\pi} d_H$$

dosazením za  $R = P/V$ ,  $P = \pi q$  a  $V/q = d_H$ . Obdobně platí pro jednosložkovou strukturu útvarů, které vyplňují plochu ( $V = 1$ )

$$d_e = \frac{k}{\pi} \frac{1}{m} = \frac{k}{\pi} d_H$$

dosazením za  $R = P/2$ ,  $P = \pi m/2$  a  $1/m = d_H$ . Vztahy pro jedno- a vícesložkovou strukturu a rozbor jak přímkou, tak kruhem jsou přehledně uvedeny v tab. 1.

Rozbory přímkou nebo kruhem jsou rovnocenné, přičemž  $P = n/2D$ , neboť počet  $n$ -útvárů zasažených kruhem průměru  $D$  je  $\pi Dm$ . Rozbor kruhem je vhodný pro pravidelné, modelové a usměrněné struktury. Rozbor přímkou je použit u přístrojů a umožňuje jak stanovení střední velikosti, tak rozložení velikosti, popřípadě míry usměrnění struktury.

Původní empirický vztah pro stanovení velikosti a počtu zrn při rozboru kruhem, odvozený autorem (Z. MINISTR 1954), uvedený v normě pro stanovení velikosti zrn oceli, v nauce o materiálu (F. PÍŠEK 1959) a jinde (Z. MINISTR 1956), má pokusně stanovenou hodnotu členitosti  $k = 4$ . Tato hodnota je příliš nízká, za předpokladu, že  $K = 6/6$  a že  $K'k = 6/4$  je  $k = 4,4$ .

U přístrojů schopných stanovit jak podíl, tak počet útvarů je vhodné určit velikost útvaru ze střední velikosti plochy  $f = V'N = \pi d^2/4$ . Velikost útvaru daná průměrem kruhu o střední ploše  $f$  je

$$d_e = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{V}{N}} = 1,128 \sqrt{\frac{V}{N}}$$

#### *Velikost prostorového útvaru určena průměrem koule*

Členitost prostorového útvaru  $K$  umožňuje stanovit velikost prostorového útvaru danou průměrem koule o středním objemu, podle střední délky úseku, tzv. Heynovy velikosti  $d_H$

$$\bar{d}_e = \frac{K}{T} = \frac{K}{4} \frac{V}{q} = \frac{K}{4} d_H$$

dosazením za  $T = S/V$ ,  $S = 4q$  a  $V/q = d_H$ . Obdobně platí pro jednosložkovou strukturu útvarů, které vyplňují prostor,

$$\bar{d}_e = \frac{K}{4} \frac{1}{m} = \frac{K}{4} d_H$$

dosazením za  $T = S/2$ ,  $S = 2m$  a  $1/m = d_H$ . Vztahy jsou také v tab. 1. Jejich platnost byla prokázána u modelové struktury pravidelných útvarů vyplňujících prostor (Z. MINISTR 1971 a). Střední průměr  $\bar{d}_e$  kulových útvarů s  $K = 6$  je tedy 1,5 krát větší než střední velikost úseku  $d_H$ .

Spojením uvedených vztahů a vyjádřením  $d_e$  pomocí  $N$  je

$$\bar{d}_e = \frac{K}{k} \sqrt{\frac{\pi}{4} \frac{V}{N}}$$

Pro kulovité útvary s  $K/k = 6/4$  je

$$\bar{d}_e = 1,329 \sqrt{\frac{V}{N}}$$

Tím je také dán vztah mezi středním průměrem koule a středním průměrem kruhu v rovině řezu (tzv. Tomatensalatproblem)

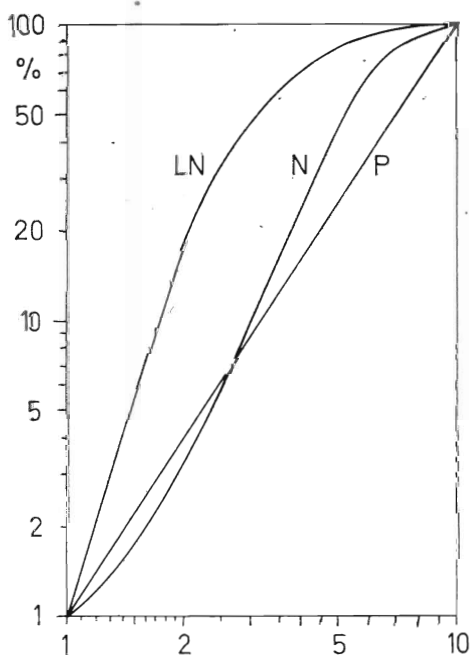
$$\bar{d} = \frac{3\pi}{8} d = 1,178 d$$

Postup při hodnocení struktury

Při hodnocení struktury se stanoví střední hodnoty velikosti, popřípadě rozložení velikosti útvarů, velikosti úseků, průměrů nebo ploch. Z mnoha důvodů, které zde nelze rozvádět, je výhodnější vyšetřovat úseky přímkou.

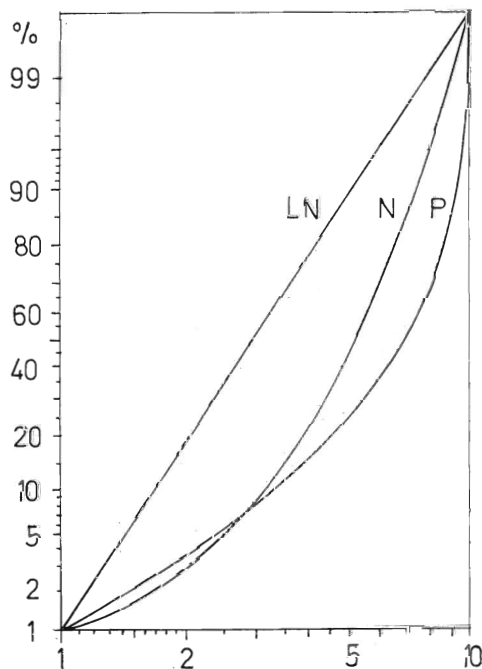
Prvořadými úkoly jsou stanovení podílu a měrného počtu úseků jednotlivých složek. Podíl se stanoví buď podle A. A. GLAGOLJEVA (1934), nebo A. ROSIWALA (1903) zejména tehdy, je-li třeba určit kromě střední hodnoty i rozložení velikosti úseků. Měrný počet  $q$  úseků umožní stanovit střední hodnoty:

$$\begin{aligned} \text{velikosti úseku} & d_H = V/q \\ \text{měrné délky hranic} & P = \pi q \\ \text{a měrného povrchu} & S = 4q \end{aligned}$$



Obr. 5. Rozložení velikosti úseků přímkou  $\mu$  koule stejné velikosti  $\bar{d} = 10 \mu\text{m}$  vyjádřeno součtovou četností, která je v log-log souřadnicích přímkou  $P$

Fig. 5. The cumulative frequency distribution of random intercepts in case of a monodispersed sphere population ( $\bar{d} = 10 \mu\text{m}$ ). The distribution function is linear if plotted in a log-log system.



Obr. 6. Častěji bývá rozložení velikosti úseků přímkou bližší logaritmicke-normálnímu LN než normálnímu  $N$

Fig. 6. The log-normal (LN) intercept distribution was found to be more frequently observed than the normal (N) one.



Měrný počet  $N$  útvarů v rovině řezu umožní stanovit střední:

plochu  $f = V/N$ ,  
velikost a  
členitost.

Nejlépeším způsobem jak stanovit rozložení velikosti útvarů libovolného tvaru je stanovit rozložení velikosti úseků přímky a výsledek vyjádřit křivkou součtové četnosti v [log-log souřadnicích, jsou-li útvary přibližně stejné velikosti, neboť u koule stejné velikosti  $\bar{d}$  je rozložení úseků o délce vyjádřeno součtovou četností

$$y = 100 \left( \frac{d}{\bar{d}} \right)^2 \quad (\%),$$

což je v těchto souřadnicích rovnice přímky (obr. 5). Střední hodnota délky úseku  $d_H = \frac{2}{3} \bar{d}$  a  $\bar{d}_{50} = 0,7 \bar{d}$ .

Při tzv. normálním — souměrném rozložení délek úseků podle Gaussovy zvonové křivky četnosti by byla křivka součtové četnosti přímkou v pravděpodobnostních souřadnicích s normální stupnicí pro  $d$ . Obvykle však bývá rozložení délek úseků nesouměrné, které lze často převést v souměrné nebo alespoň přibližně souměrné, nahradí-li se normální rozložení stupnice logaritmickou (obr. 6). Toto tzv. logaritmicko-normální rozložení je, tak jako normální, matematicky určeno největší velikostí úseku  $d_{50}$  a sklonem přímky, který je dán šířkou zvonové křivky (souřadnicemi inflexních bodů  $d_{15,9}$  a  $d_{84,1}$ ).

$K_e$  stanovení podílu, počtu a rozložení velikosti úseků byla vyvinuta řada pomůcek a přístrojů. Možnostem jejich použití je věnována značná pozornost. Nejnovější přístroje umožňují i samočinné stanovení počtu útvarů určité složky.

### Samočinné přístroje

Elektronické přístroje konají přímkový rozbor samočinně a bleskurychle na způsob televizního snímání, při němž je obraz rozložen do řádků a bodů, které jsou současně fotometricky vyhodnocovány. Získané údaje jsou zpracovávány vhodným počítačem. Například Leitzův Classimat má mříž s 625 řádky po 520 bodech a stanoví:

počet  $G$  zásahů mříže (dle Glagoljeva),

počet  $Q$  úseků řádků a

počet  $N$  útvarů na ploše obrazového pole.

Autorem odvozené vztahy s měrnými veličinami byly ve spolupráci s tvůrci Classimatu (Z. MĚNŠTĚ 1972) vyjádřeny pomocí  $G$ ,  $Q$  a  $N$ . Například střední délka úseku — Heynova velikost útvaru

$$d_H = \frac{V}{q} = \frac{G \Delta_h}{Q},$$

kde  $\Delta_e$  je vzdálenost bodů v řádku s přihlédnutím ke zvětšení. Členitost rovinného útvaru

$$k = \frac{2 \sqrt{\pi} q}{\sqrt{V N}} = \frac{2 \sqrt{\pi} Q \sqrt{\frac{\Delta_v}{\Delta_h}}}{\sqrt{G N}},$$

kde  $\Delta_v$  je vzdálenost řádků. Hodnota poměru  $\Delta_v/\Delta_h$  není závislá na zvětšení. U čtvercové mříže je rovna jedné, ale u Classimatu je asi 0,624. Po dosazení této hodnoty je u tohoto přístroje

$$k = \frac{2,8 Q}{\sqrt{G N}}$$

Vztahu lze použít k posouzení schopností přístroje tak, že mu uložíme určit „členitost“ kruhových útvarů. Hodnota  $k$  bude tím větší než 4, čím větší bude podíl útvarů uťatých rámem obrazového pole.

### Rozlišovací schopnost

Rozlišovací schopnost mikroskopu je dána délkou světelné vlny, sklonem osvětlení, tvarem a barvou útvaru a hlavně aperturou objektivu. U nejsilnějších objektů je přibližně 0,8  $\mu\text{m}$ . Objektivy s velkým

zorným polem mají rozlišovací schopnost jen několik mikrometrů. Výsledek rozboru je tedy dán rozlišovací schopností: silnější objektivy dávají poněkud menší hodnotu střední velikosti a větší hodnotu měrného povrchu útvarů, neboť odhalují více drobnějších útvarů a podrobností na jejich povrchu.

Při vyhodnocování snímků je vhodné použít takového zvětšení, aby nejmenší strukturální útvary měly 1 mm (mikronové částice tisíckrát zvětšeny). Snímky musí být ovšem výrazné (kontrastní), se zřetelnými a tenkými hranicemi (ostré).

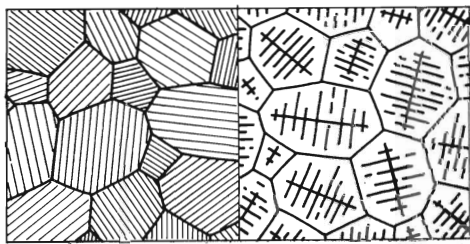
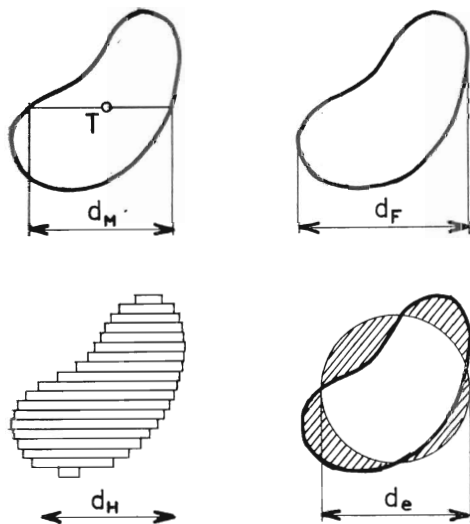
Rozlišovací schopnost tvarů, barev a odstínů podmiňuje spolehlivost výsledku rozboru. Samočinné přístroje mají malou rozlišovací schopnost ve srovnání s odborníkem, který pozoruje strukturu a dává povely přístroji a počítači. Člověk má výtečnou rozlišovací schopnost, neboť hodnotí strukturální útvary současně podle různých měřítek a hledisek; všimá si jak příznačného tvaru, tak různých podrobností, zbarvení či odstínu jednotlivých strukturálních složek.

Stručně lze hodnotit přístroj samočinný v porovnání s přístrojem ovládaným člověkem tak, že samočinný je rychlejší, ovládaný je přesnější, neboť rozlišovací schopnost člověka je neporovnatelně větší.

### Porovnání různých způsobů určování velikosti částic

Mikroskopem se určuje velikost částic od 1 do 100  $\mu\text{m}$ , obvykle jako rovinných útvarů – průmětů částic do roviny, na níž jsou částice rozprostřeny. Velikost částic, popřípadě rozložení velikosti částic, se určuje různými způsoby a veličinami.

Martinova velikost  $d_M$  je dána úsečkou, která u náhodně položených částic půlí plochy průmětu; přísně vzato, měla by procházet těžištěm (obr. 7). Feretova velikost  $d_F$  je průmětem velikosti částice do náhodného směru a Heynova velikost  $d_H$  je dána střední velikostí úseků.



▲ Obr. 8. Prostorově rovnoměrná struktura dendritická a lamelární  
Fig. 8. A spatially isometric dendritic and almelar structure.

◀ Obr. 7. Velikost průmětů částic určena podle Martina  $d_M$ , Ferreta  $d_F$  a Heyneho  $d_H$  (střední délkou úseku), přičemž průměr kruhu o stejné ploše  $d_e = \frac{k}{\pi} d_H$

Fig. 7. The comparison of Martin's ( $d_M$ ) Feret's ( $d_F$ ) and Heyne's ( $d_H$ ) diameter. The diameter of an area equivalent circle is  $d_e = \frac{k}{\pi} d_H$ .

Nejčastěji je velikost částic určována ekvivalentním průměrem  $d_e$  kruhu o ploše rovné průmětu částice. Velikost jednotlivých částic se určuje zpravidla porovnáním. Vztah mezi  $d_M$ ,  $d_F$  a  $d_e$  empiricky vyšetřoval H. GEBELEIN (1958).

V nauce o kovech, ale také v petrologii je velikost zrna určována střední délkou úseku podle E. HEYNA (1903). Toho způsobu může být použito i ke stanovení velikosti částic. Jediněnou předností je přesnost a možnost použití různých přístrojů. Rozložení velikosti částic se stanoví podle rozložení velikosti úseků a střední velikost buď z rozložení, nebo z podílu a měrného počtu úseků ( $d_H = V/q$ ).

Vztah mezi  $d_H$  a  $d_e$  je, jak bylo uvedeno, závislý na členitosti  $k$ . Střední velikost lze také stanovit přímo ze střední plochy ( $f = V_c N$ ). Způsoby jsou přesné až na chyby při okrajích (vliv ukrajování částic rámem obrazového pole).

Těchto způsobů určování velikosti prostorových útvarů – částic podle rovinného průmětu lze použít u kulovitých částic nepřilíš rozdílné velikosti, které lze rozprostřít vedle sebe a neshlukují se. Potíže a nepřesnosti vznikají u nekulových částic, které zaujmou nejstabilnější polohu, nebo u částic, které tvoří shluky, a u částic s velmi rozdílnou velikostí vlivem malého počtu částic a malé hloubky ostrosti mikroskopu. Problémem nekulových částic, které zaujmou nejstabilnější polohu, se obšírně zabýval H. HEYWOOD (1961).

Problém polohy, shlukování, malého počtu a hloubky ostrosti se odstraní, když se z prášku a vhodné preparační hmoty vytvoří soudržné těleso, které se rozřízne, vybrousí a vyleští. Velikost částic se pak stanoví na náhodně rovinně průměrem koule o středním objemu částice použitím vztahu uvedeného vpředu, zde v úpravě pro stanovení řádkovacím přístrojem

$$\bar{d}_e = 1,329 \sqrt{\frac{V}{N}} = 1,329 \sqrt{\frac{G d_H d_v}{N'}}$$

U práškových kovů se snadno zhotoví stejnorodý výlisek, u něhož lze vážením velmi přesně stanovit objemový podíl kovu, který je shodný s plošným. Aby se zabránilo vydrolování částic a zamazávání mezer mezi částicemi tvárných kovů, impregnuje se výlisek vhodnou pryskyřicí (epoxid). Na výbrusu se pak stanoví jen počet částic na jednotce plochy.

Bylo dokázáno (Z. MINISTR 1970, 1971d), že mikroskopem stanovená velikost částic použitím tohoto vztahu se velmi dobře shoduje s velikostí částic stanovenou proséváním a usazováním. Tato shoda je důkazem správnosti vztahů a výsledků rozborů i při stanovení velikosti útvarů strukturních složek, kterou nelze stanovit jinak než mikroskopickým rozbořem.

### Tvarové vlastnosti strukturních složek

Z hlediska hodnocení jakosti materiálu podle jeho struktury je nejdůležitější její „povaha“ neboli tvarové vlastnosti struktury. Pod tímto výrazem se rozumí souhrn tvarových vlastností útvarů strukturních složek, jejich seskupení a celkové uspořádání v prostoru, které určuje mechanické, vodivostní, kluzné a jiné významné vlastnosti materiálu určitého chemického složení a v petrologii i historii daných složek. Tyto vlastnosti byly dosud obvykle popisovány ve vztahu ke vzniku materiálu, jeho tepelně mechanickému zpracování a podobně.

Vědecké zkoumání vztahů mezi strukturou a vlastnostmi materiálu vyžaduje, aby údaje, které určují tvarové vlastnosti struktury, byly odvozeny z obecných stereologických zákonitostí a byly uzpůsobeny ke zpracování vhodnými pomůckami, případně samočinnými přístroji a počítači, a byly tudíž určovány číselnými hodnotami, a nikoliv slovy.

Základní tvarové vlastnosti mohou být, jak bude ukázáno, dokonale určeny třemi základními stereometrickými veličinami: podílem, měrným počtem útvarů zasažených přímkou a měrným počtem útvarů zasažených rovinou řezu. Z těchto veličin lze určit měrnou délku hranic, měrný povrch, oddělenost či spojitost povrchu, členitost útvarů a jiné stereometrické veličiny.

Pro objasnění obecně platných zákonitostí jsou uvedeny příklady hodnocení tvaru podle členitosti strukturních složek.

### *Tvarové prvky, jejich seskupení a hodnocení*

Stereologie rozlišuje tvarové prvky základní, přechodné a složené. Základními jsou koule, válec a deska, přechodnými elipsoid, disk aj. Příkladem útvaru složeného z prvků je prostorový kříž ze tří válců s kolmými osami, což je základní útvar stromovitě – dentritické struktury, obvyklé u slitin kovů, známé také v mineralogii.

Jednotlivé prvky vytvářejí prostorová seskupení – agregáty, u nichž nejsou zřetelné původní obrysy a hranice prvků, a proto jsou základní strukturní veličiny určovány u seskupení jako takových.

U prostorově rovnoměrných seskupení koulí stačí pro vytvoření prostorové představy a hodnocení jeden řez v jedné rovině. U usměrněných seskupení válců a desek stačí jen tehdy, je-li na řezné ploše dostatečný počet náhodně usměrněných seskupení, např. dentritů či lamel (obr. 8).

U prostorově rovnoměrné struktury lze rozбором obrazu v rovině řezu stanovit prostorové veličiny, naproti tomu u nerovnoměrné, usměrněné struktury to nelze, a proto se rozbor obvykle omezí na stanovení rovinných veličin v určité rovině.

### *Kulová (globulární) struktura*

Kulová struktura má tvarové prvky alespoň jedné ze složek tvaru koule anebo tvaru podobného kouli, tzv. kulovitého s víceméně členitým povrchem. Zvláštním případem je jednosložková zrnitá struktura s útvary podobnými pravidelným mnohostěnům, které vyplňují prostor. Časté jsou útvary složené z kulových, vzniklé jejich seskupením, spojením či srůstem (mračnová struktura). Samostatnou skupinu tvoří struktura s kulovými dutinami (pěnová) a s průchozími póry (pórová).

Kulová struktura bývá obvykle prostorově rovnoměrná, neusměrněná, a proto lze u ní stanovit prostorové veličiny. Lze-li stanovit měrný počet útvarů, lze stanovit jejich velikost.

Zvláštní pozornost byla věnována porovnávání velikosti souvislých pórů stanovené přímkovým rozбором a vtačováním rtuti, při němž se zjistí velikost hrdel, a nikoliv velikost pórů (Z. MINISTER 1971 c).

Prostorově rovnoměrná zrna mají, jak bylo uvedeno, členitost  $K = 6,6$ . Normy na stanovení velikosti zrna oceli i neželezných kovů určují jejich velikost počtem  $N$  na  $\text{mm}^2$  v rovině řezu. Vztah mezi velikostí a počtem je, jak bylo ukázáno, závislý na členitosti zrn (Z. MINISTER 1971 a).

### *Válcová (dendritická) struktura*

Neusměrněná struktura s válci, jehlicemi či vlákny ( $K' = 4$ ) se v metalografii vyskytuje jen výjimečně, známa je však v mineralogii. (Martenzit v kalené oceli nemá tvar jehlic, jak se do roku 1952 předpokládalo, ale tvar listů.) Částečně usměrněná je obvyklá u vláknitých látek (papíru, plsti, některých hornin, rud ap.). Usměr-

něná vláknitá struktura je obvyklá u tvářených kovů, slitin, azbestu aj. Hodnotí se v podélném a příčném řezu, vzhledem ke směru tváření.

U slitin kovů se často vyskytuje struktura dendritická, která může být usměrněna úplně nebo jen částečně a nebo jen místně (dendritická zrna). Tato struktura se může vyskytovat v mnoha obměnách a přechodných tvarech.

Velikost vláken se stanoví jejich průměrem nebo počtem na jednotku plochy průřezu jako u zrn. Velikost a rozložení velikosti dendritických útvarů se stanoví podle rozložení velikosti úseků, vytínaných útvarů na soustavě přímek, jejichž směr se volí kolmý k převládajícímu směru dendritů. Ke stanovení střední velikosti úseku je vhodnější rozbor kruhem.

### *Listová (lamelární) struktura*

U neusměrněné struktury lze stanovit prostorové veličiny, u usměrněné jen rovinné; list je ovšem útvarem o dvou plochách, které se v řezu jeví jako dvě rovnoběžné čáry, a nikoliv jedna. Obraz grafitové vločky v litině nebo slídy v hornině není tedy jednorozměrná čára, ale dvourozměrný podlouhlý útvar, vzniklý řezem listu. Jsou-li listy velmi tenké ( $K' = 2$ ) a prostorově náhodně položeny, pak jejich tloušťka je

$$\bar{d}_{\text{lam}} = \frac{K'}{4} d_H = \frac{d_H}{2},$$

což pečlivým měřením zjistil již r. 1942 GENSAMER.

Při malých podílech je vhodné stanovit strukturální veličiny porovnáváním se stupnicí obrazů, jako se hodnotí vměstkovitost tvářené oceli. Bylo by ovšem účelné, aby jednotlivé obrazové stupně byly přesně kvantitativně určeny podílem a měrnou délkou hranic, případně členitostí listů, které bude ještě věnována pozornost.

### *Měrná délka hranic a měrný povrch seskupení útvarů*

Spojením dvou útvarů jedné složky  $A$  se zmenší jejich povrch o spojovací – hraniční plochu, která se v rovině řezu jeví jako hraniční čára. Je třeba si připomenout, že hranice zobrazují povrch a že měrná délka hranic je u prostorově rovnoměrné struktury mírou povrchu. Obě veličiny se stanoví podle měrného počtu hranic nebo počtu útvarů zasažených přímkou.

Při stanovení měrného povrchu seskupení dvou útvarů se tyto počítají za jeden útvar, seskupení či shluk, i když je mezi nimi zřetelná hranice (obr. 9.). Rozhodující je, že na hranici mezi nimi není druhá složka. U dvousložkové struktury  $AB$  je měrný povrch složky  $A$  stejný jako  $B$ , a je-li vztažený na jednotku objemu složek  $A + B$ , je

$$S_{AB} = 2m_{AB} = 4q_A = 4q_B$$

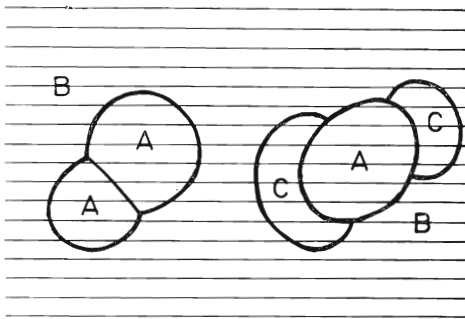
kde  $m_{AB}$  je měrný počet hranic mezi  $A$  a  $B$ . Měrný povrch složky  $A$  vztažený jen na jednotku jejího objemu o objemovém podílu  $V_A$  je

$$S' = S_{AB}/V_A$$

Měrný povrch složky  $A$  o měrné hmotě  $\gamma$  vztažený na jednotku její váhy je

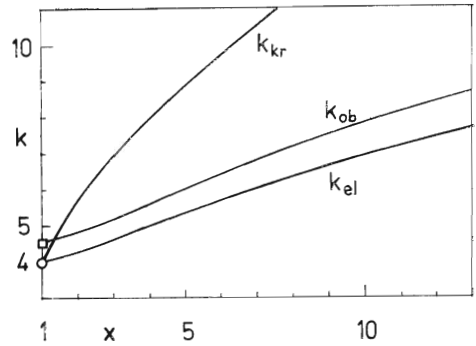
$$S'' = S'/\gamma \quad (\text{cm}^2/\text{g})$$

Tyto vztahy jsou užitečné ke stanovení měrného povrchu prášku preparovaného vhodnou hmotou.



Obr. 9. Spojení útvarů složky A v B, tzv. kontinuita  $K_A = P_{AA}/P = (q_A - q_B)/q_A$ . Sousedství složek A, B a C dáno součtem měrných délek hranic  $P = P_{AB} + P_{AC} + P_{BC} = m_{AB} + m_{AC} + m_{BC}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Fig. 9. The continuity of A and B is  $K_A = P_{AA}/P = (q_A - q_B)/q_A$ . The proximity of A, B and C is given by the sum of the mean boundary length:  $P = P_{AB} + P_{AC} + P_{BC} = m_{AB} + m_{AC} + m_{BC}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).



Obr. 10. Členitost seskupení x kruhů, obdélníka a elipsy s poměrem stran či os x

Fig. 10. The articulation x of a circle, rectangle and an ellipse.

### Oddělení a spojení povrchů téže složky

Bude-li každý útvar složky A obklopen složkou B, bude jejich měrný obvod a také měrný povrch shodný, neboť měrný počet útvarů  $q_A$  bude roven  $q_B$ . Budou-li ale útvary A vytvářet taková seskupení či spojení (obr. 9), že hranice mezi útvary A zůstane zřetelná, i když mezi nimi nebude složka B, pak  $q_A$  bude větší než  $q_B$  a spojitost (kontinuita) povrchů útvarů složky A dána GURLANDOVÝM (1957) vztahem je

$$K_A = \frac{q_A - q_B}{q_A}$$

U hornin se složitější historií jsou zrna (např. živce, granáty a jiné) obklopené proměněnou zónou nebo jiným minerálem. V případě, že jsou zrna úplně obklopená, separace minerálu  $S_A$  je dokonalá – jednotková a spojitost zanedbatelná – nulová. Obě vlastnosti (oddělení a spojení) jsou ve vzájemném vztahu

$$S_A = 1 - K_A$$

Spojování útvarů může být žádoucí, jde-li například o vytváření nosné či vodivé kostry. Spojení povrchů útvarů téže složky je nutno odlišovat od srůstání částic, při němž mizí jejich původní hranice.

### Oddělení a spojení povrchů útvarů různých složek

U vícesložkové struktury, např. tříložkové se složkami A, B a C, zavedl G. DÖRFLER (1969) tak zvaný sekvenční rozbor struktury, vhodný ke stanovení, oddělení či spojení povrchu útvaru různých složek. Místo výrazu oddělení či spojení je zde vhodnější sousedství složek; Dörfler použil výraz zespolečenštění.

Je-li například v základní složce  $B$  uložena složka  $A$  a  $C$  tak, že složka  $C$  obklopuje do jisté míry složku  $A$  (obr. 9) a odděluje tak  $A$  od  $B$ , vyjadřuje tuto míru oddělení či spojení povrchů  $AB$  poměr nebo součet měrných hranic počtů  $m_{AB}$ ,  $m_{BC}$  a  $m_{AC}$ . U prostorově rovnoměrné struktury je měrný počet hranic profatých přímkou či řádky monitoru v náhodné rovině řezu údajem ke stanovení měrných povrchů, kdežto u prostorově nerovnoměrné struktury mohou údaje sloužit pouze ke stanovení měrných délek hranic útvarů sousedních složek. V obou případech lze výsledek vyjádřit buď v  $\text{cm}^{-1}$ , nebo %, či podílech z celkového počtu hranic.

Hodnocení prostorové struktury podle měrného povrchu, případně podle měrné délky hranic a jejich oddělení či spojení je velmi výhodné a zatím málo používané. Rozbor je jednoduchý, výsledek přesný, nezávislý na tvaru ani rozložení velikosti částic. Podmínkou je, aby jednotlivé útvary a hranice byly rozlišitelné a aby jejich počet byl dostatečný.

### Členitost složených a přechodných rovinných útvarů

Členitost seskupení kruhů stejné velikosti je dána vztahem

$$k_{kr} = 4 \sqrt{x},$$

kde  $x$  je počet kruhů v jednom seskupení. Vztah je vyjádřen křivkou  $k_{kr}$  (obr. 10). Například seskupení čtyř kruhů stejné velikosti má  $k = 8$ . Naproti tomu dva kruhy s  $d_1/d_2 = 1, 2, 4, 8 \dots \infty$ , mají  $k = 5,65 \ 5,38 \ 4,86 \ 4,46 \dots 4$ . Členitost elipsy je dána vztahem

$$k_{el} = 2 \frac{1+x}{\sqrt{x}}$$

kde  $x$  je poměr os. Teprve při  $x = 4$  je  $k = 5$ . Členitost obdélníka je

$$k_{ob} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1+x}{\sqrt{x}},$$

kde  $x$  je poměr stran. Při  $x = 5 \ 10 \ 20 \ 50 \ 100$  je  $k = 6 \ 7,8 \ 10,5 \ 16,3 \ 22,8$ . Vztahy jsou vjádřeny křivkami  $k_{el}$  a  $k_{ob}$ , přičemž  $k_{ob}/k_{el} = 1,128$ .

Členitost mezitvarů elipsa-obdélník je v pásmu mezi křivkami. Jejich zakřivení nebo zúžení má jen malý vliv. (Například ČSN 420461 pro vyhodnocování strukturních složek litiny hodnotí grafít tvarů lupínek pouze podle jejich délky. Určením měrné délky hranic  $P$ , případně povrchu  $S$ , podílu  $V$  a měrného počtu  $N$  lupínek v rovině řezu byla by struktura určena dokonaleji.)

Nebylo by účelné stanovit velikost lupínek průměrem kruhu o stejné ploše, nebo rozložení velikosti lupínek podle jejich délky, ale bylo by účelné a použitím přístroje velmi snadné podle  $P$ ,  $V$  a  $N$  stanovit členitost seskupení takových lupínek, přičemž rozvětvené tvary se počítají za jedno seskupení.

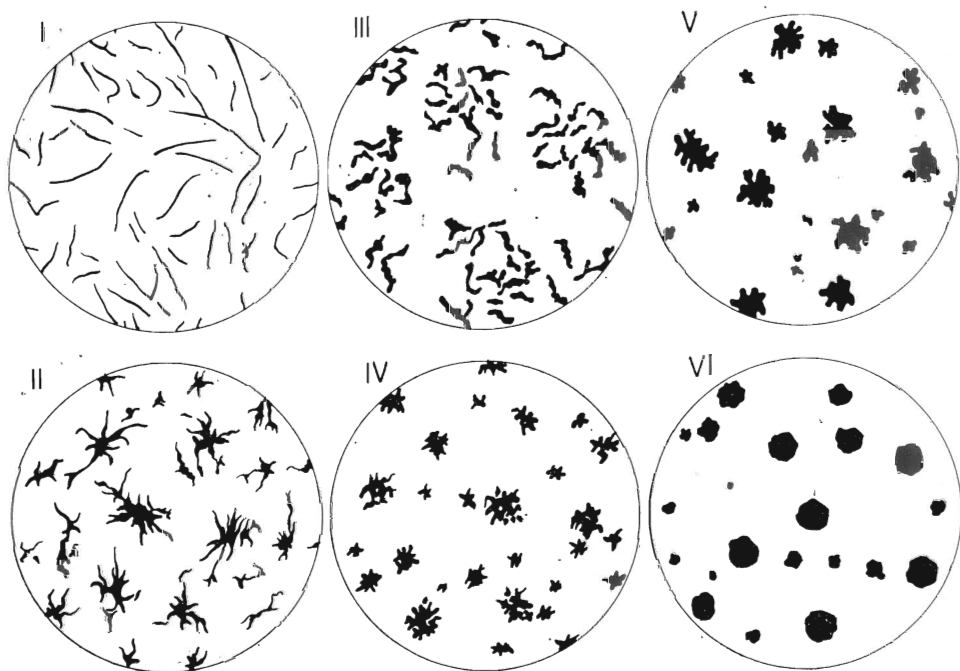
### Členitost kulovitých útvarů

Členitost kulovitého útvaru se stanoví podle členitosti jeho obrazu v řezu, za předpokladu, že  $K/k = 6/4$ , například porovnáváním se stupnicí členitých útvarů, sestavenou použitím dříve uvedeného vztahu (obr. 4). Přesnost stanovení porovnáváním je dostatečná za předpokladu, že stupnice je dokonale reprodukována. Nedokonalou reprodukcí se může hodnota členitosti  $K$  snížit až o několik jednotek.

Při porovnávání skupiny útvarů různě členitých se postupuje tak, že se hodnotí jeden po druhém anebo se hodnotí jeden vybraný, který představuje statistický průměr. Při tom se však často chybuje.

Saltykov považoval za jednu z neaktuálnějších otázek stereometrické metalografie (stereologie) vypracování statistické charakteristiky tvaru mikročástic daného druhu (S. A. SALTYKOV 1962). Stejně důležitá je však tato otázka i v geo-vědách.

Například v citované normě pro vyhodnocování strukturních složek litiny je obraz struktury tzv. nedokonale zrnitého grafitu (obr. 11), na němž je skupina 23 útvarů



Obr. 11. Tvary grafitu v litině jsou podle ČSN označeny: I. lupínkový, II. pavoučkovitý, III. červíkovitý, IV. vločkový, V. nedokonale zrnitý, VI. pravidelně zrnitý

Fig. 11. The ČSN (CzS Standards) description of graphite forms: I. lamellar; II. arachnidoid; III, vermicular; IV. flaky; V. irregular; VI. rounded.

podobného tvaru, jejichž členitost  $k$  je asi 5 až 10. Použitím Saltykovovy stupnice lze odhadnout hodnotu tzv. ukazatele tvaru  $\Phi_2 = 0,4$  až  $0,8$  (1,0 má kruh). Saltykov vytvořil stupnice použitím vztahu

$$\Phi_2 = 2 \frac{\sqrt{\pi f}}{u},$$

přičemž  $k = 4/\Phi_2$ . Jediněnou předností  $k$  je, že udává vztah mezi  $d_e$  a  $d_H$ , čili umožňuje stanovit přímkovým rozbořem velikost libovolně členitého útvaru.



Statistickou charakteristikou „tvaru,, v Saltykově slova smyslu je právě členitost  $k$  určená u množiny útvarů podle  $P$ ,  $V$  a  $N$ . Takové stanovení členitosti je mnohem přesnější než porovnávání s jedním vybraným útvarem a lze je provádět i samočinnými přístroji.

Použitím  $P$ ,  $V$  a  $N$  stanovená členitost zmíněných 23 útvarů je kupodivu jen 5,4, neboť asi polovina útvarů má  $k$  menší než 5.

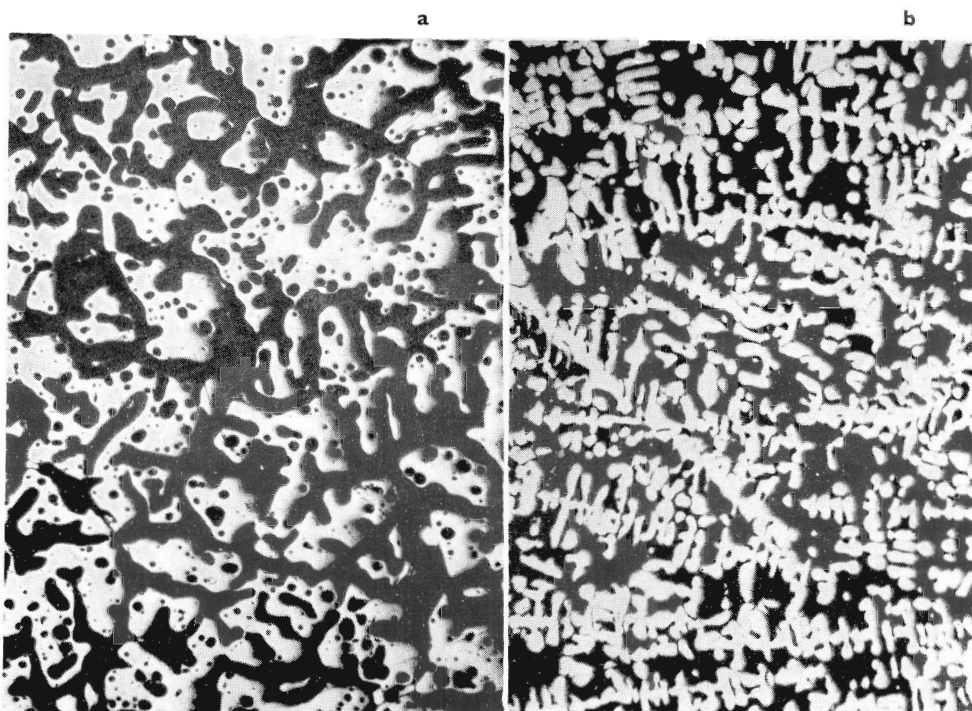
### Členitost a tvar strukturních složek

Klasickým příkladem vztahu mezi členitostí a tvarem jsou nepravidelné přechodné tvary mezi koulí a deskou. Protože v geologii norma pro vyhodnocení struktur neexistuje, použijeme opět metalografický příklad:

Grafit v litině může mít tvar kulový, deskový a celou řadu nepravidelných přechodných tvarů s různou členitostí. Citovaná norma rozlišuje (obr. 11) šest tvarů:

- |                  |                  |                       |
|------------------|------------------|-----------------------|
| I. lupínkový     | III. červíkovitý | V. nedokonale zrnitý  |
| II. pavoučkovitý | IV. vločkový     | VI. pravidelně zrnitý |

Členitost nepravidelných, přechodných prostorových tvarů s neznámým poměrem  $K/k$  se hodnotí u rovinných útvarů vzniklých řezem. Tak jako mezi tzv. pravidelně



Obr. 12. Globulární (a) a dendritická (b) struktura olověného bronzu se výrazně liší členitostí danou počtem útvarů na jednotce plochy

Fig. 12. The different articulation of globular (a) and dendritic (b) texture of lead brass

a nepravidelně (nedokonale) zrnitým tvarem by mohla být proložena stupnice s odstupňovanou členitostí, zrovna tak by mohla být proložena i mezi ostatní tvary. Největší členitost má, jak bylo zjištěno, tvar lupínkový a nejmenší pravidelně zrnitý — kulový.

Nevýhodou hodnocení tvaru podle členitosti je, že útvary různého tvaru mohou mít stejnou členitost (pavoučkovitý a vločkový). Samočinné přístroje nedovedou rozlišit různé tvary, dovedou však přesně a jednoznačně stanovit členitost jakýchkoliv útvarů nebo seskupení, bez ohledu na jejich tvar. Je ovšem otázkou, jak je takové slovní určení tvaru přesné, výstižné a významné z hlediska hodnocení vlastností litiny.

Uvedené příklady byly zvoleny pro názornost a objasnění obecných zákonitostí platných jak při stereologickém hodnocení struktur kovů, tak minerálů i jiných látek. Účelem bylo popsat způsoby stanovení základních tvarových vlastností struktury středními hodnotami měrného povrchu, velikosti a členitosti seskupení útvarů strukturních složek, hodnot, které jsou určeny třemi základními stereometrickými veličinami: objemovým podílem, měrným počtem útvarů zasažených přímkou a rovinou řezu. Tyto tři měrné veličiny lze stanovit jednoduchými rozbory a pomůckami, rychleji, ve větším rozsahu, a tudíž přesněji poloautomatickými přístroji a nejrychleji automatickými, které však mají menší rozlišovací schopnost.

#### LITERATURA

- DÖRFLER, G. 1969: Der Phasenintegrator. Prakt. Metallographie (Hanau), 5, Nr. 1, S. 65—68.
- GEBELEIN, H. 1958: Die Bedeutung des mit dem Dispersometer gemessenen statistischen Durchmessers. Chem. Ing. Techn. 30, Nr. 9, S. 594—605.
- GLAGOLEV, A. I. A. 1934: Eng. Mineral. J. 135, S. 399.
- GURLAND, J. 1958: Trans. Met. Soc. AIME, 212, S. 462.
- HEYN, E. Metallographist, 6, S. 3ů.
- HEYWOOD, H. 1961: Powder Met., Nr. 7, S. 1.
- MINISTR, z. 1954: Příspěvek k mikroskopickému měření velikosti zrna na snímcích metalografických výbrusů. Hut. Listy (Brno), 9, č. 5, s. 305.
- MINISTR, z. 1956: Praktická metalografická mikroskopie. SNTL 1. vyd., Praha.
- MINISTR, z. 1970: Über die Bestimmung von Parametern ebener (räumlicher) Gefüge mit Hilfe des spezifischen Umfangs (der spezifischen Oberfläche) der Gefügebestandteile. III. Int. Tagung über Pulvermetallurgie, Karlovy Vary.
- MINISTR, z. 1971a: Základy kvantitativní stereometrické metalografie. Manuskript — ČKD Praha, závod Polovodiče, 170 s.
- MINISTR, z. 1971b: Über die Bestimmung von Parametern ebener und räumlicher Gefüge mit Hilfe des spezifischen Umfangs bzw. der spezifischen Oberfläche der Gefügebestandteile. Prakt. Metallographie (Hanau) Nr. 6, S. 344—359, Nr. 7, S. 407—423.
- MINISTR, z. 1971c: Stanovení velikosti pórů metalografickým rozborem a vtačováním rtuti. Pokroky práškové metalurgie (Šumperk) č. 3, s. 17.
- MINISTR, z. 1971d: Nový způsob stanovení velikosti strukturních útvarů a jeho ověření na modelu pórovitého kovu. V. věd. konf., Manuskript — VŠB Ostrava.
- MINISTR, z. 1972: Význam a způsob hodnocení struktury kluzných materiálů. I. mezinárodní symposium o kluzném uložení. Štrbské pleso 1972. Manuskript — Dom techniky Žilina, s. 363—383.
- PÍŠEK, F. 1959: Nauka o materiálu II, 1. vyd., 2. sv., Praha, ČSAV, 516 s.
- ROSIVAL, A. 1903: Bull. Geol. Soc. 14, S. 466.
- SALTYKOV, S. A. 1962: Stereometrická metalografie. 1. vyd. SNTL, Praha.

## Methods of 2 and 3 dimensional structural evaluation

ZDENĚK MINISTR

### The calculation of basic structural parameters

Stereology evaluates a 3D structure on the basis of a 2D image on the sectioning plane. Our new method for the calculation of the size of structural elements from lineal analysis data employs their specific surface area  $S$  and their specific perimeter  $P$ :

$$P = \pi \cdot q \quad S = 4q$$

where  $q$  is specific number of intercepts of the (lineal) probe with the measured phase (Fig. 1.)

In case of a 3D uniform (isometric) structure the volumetric proportion of the investigated phase is equal to that of the 2D one ( $V$ ). For such a structure the following equation holds true:

$$P = R \cdot V \quad S = T \cdot V$$

where  $R$  is the mean specific perimeter and  $T$  is the mean specific area of a given phase:

$$R = k/d_e \quad T = K/\bar{d}_e$$

where  $k$  and  $K$  are coefficients of articulation of the 2 or 3D phase, as given by the author (1970). The equations necessary for the calculation of these coefficients together with the formulas for the calculation of the equivalent dimension of 2D phases in case of the use of a circular graticule of a diameter  $d_e$  and of 3D phases by a spherical graticule of a diameter  $\bar{d}_e$  are given in Tab. 1.

For a single-phase specimen the following holds true:

$$P = R/2 \quad S = T/2$$

The ratio between the mean equivalent size of a given phase and of the mean value of  $d_H = V/q$  (cf. Tab. I) depends on the degree of articulation of the given phases. For the calculation of the degree of articulation it is necessary to know the specific number of grains on a unit area ( $N$ ). The coefficient of articulation  $K$  of (approximately spherical) 3D structures can be calculated if  $k/K = 4/6$  (Fig. 4).

The relation between various specific parameters was expressed also in terms of parameters measurable on automatic instruments transforming the image to an array of lines and grid points. These instruments can measure the number of hits ( $G$ ) of the phase — grid system, the number of lineal intercepts  $Q$  and the number of particles ( $N'$ ) per unit area. For example in case of the Leitz Classimat the coefficient of articulation is

$$k = \frac{2,8 \cdot Q}{G \cdot N'}$$

Under a microscope the 2D size  $l$ , the projected diameter or 3D parameters are usually measured. The specific size of particles is given by the specific surface area ( $S$ ) of the phase:

$$\bar{d}_e = \frac{K \cdot V}{S}$$

As the  $S = 4q$  and the mean intercept length  $d_H = V/q$ ,

$$\bar{d}_e = \frac{K}{4} d_H$$

Further as  $d_e = f(N)$ , (cf. Tab. I)

$$\bar{d}_e = \frac{K}{k} \sqrt{\frac{\pi}{4} \cdot \frac{V}{N}}$$

For spherical particles with  $K/k = 6/4$

$$d_e = 1,329 \sqrt{\frac{V}{N}}$$

In case of scanning instruments:

$$\bar{d}_e = 1,329 \sqrt{\frac{G \Delta v \Delta h}{N}}$$

where  $\Delta v$  is the distance of scan lines and  $\Delta h$  is the distance of grid points. In the latter the specimen-to-monitor magnification has to be taken into consideration.

### The form properties of structural elements

For quality control on the basis of structural data the most important parameter in the „character“ or form property of the given material (Moore named it the „GESTALT“ properties). Under this expression we understand the sum of its structural properties, type of spatial arrangement, etc., which effect the mechanical properties, conductivity etc. of materials of a given chemical composition.

Scientific investigation of the relation between the structure and the property of a given material and the stereological character of the structural parameters requires a numerical description so that they can also be measured and evaluated by automatic instruments.

The basic properties of a form can be expressed by the following stereological parameters:  $V$ ,  $Q$ ,  $N$ . From these, the specific perimeter length, specific area, continuity, separation, irregularity and articulation etc. can be calculated.

For example in case of a 2 phase structure (phase A in phase B), the specific number of borders  $m_{AB}$  determines the specific length of borders  $P_{AB}$  and in case of a specially uniform structure also the specific surface  $S_{AB}$

$$S_{AB} = 2 m_{AB}$$

This expression is related to a unit volume  $A + B$ , where  $q_A = q_B$ . If the specific surface is related only to a unit volume of  $A$  (of a volume fraction  $V_A$ ), the  $S' = S_{AB}/V_A$ . If it is related to a unit weight e. g. of a powder of specific gravity  $\gamma$ ,  $S' = S/\gamma$ . If the borders between the phases  $A - A$  are clearly discernible, the Gurland's continuity

$$K_{A-A} = \frac{q_A - q_B}{q_A}$$

where  $q_A > q_B$ . The separation  $S_{A-A} = 1 - K_{A-A}$ .

The character of a 3 component material (A, B, C,) is best expressed by the Dörfler's sequence analysis, where the ratio of the number of borders ( $m_{AB}$ ,  $m_{AC}$ ,  $m_{BC}$ ) is established.

According to Saltykov, one of the most important problem of stereometric metallography is the definition of the use statistical descriptor for grain form. He gives a solution by defining „articulation“ by using  $V$ ,  $P$  and  $N$ .

For graphite the ČSN (CS Standards) apart from defining globular and lamellar forms defines also platy, spideroid, wormy, flaky, imperfectly and regularly granular forms (Fig. 11). These descriptions, however, are verbal. Automatic instruments do not & cannot characterise structures verbally, but are capable of measuring the degree of articulation. The lowest value of articulation pertains to regular grains and the highest to lamellar ones.

Grains with similar form may have the same degree of articulation (e. g. in case of spideroid and flaky particles), but on the other hand, such forms may have similar effect on the properties of the examined material.

The  $V$ ,  $P$  and  $N$  can be measured either by some simple but slow device or by semi or fully automatic instruments — rapidly. The advantage of the simple devices is their being „backed“ by human mind; the advantage of automatic instruments (though they have inferior discrimination capability) lies in their being capable to perform a great number of analyses without involving human effort and tedium.

## The modelling of mineral processes — a tensor approach

PHILIP HASKELL\*

(20 Figs.)

### Modelovanie úpravnických procesov použitím tenzorov

Autor podáva opis a rozbor tenzorovej analýzy technologických procesov úpravy nerastných surovín. Táto metóda sa môže použiť na charakterizáciu toku častíc (nerastných zŕn), ako aj technologických procesov spôsobom zvlášť výhodným na spracovanie samočinnými počítačmi. Práca zahrňuje aj komplexný opis použitého matematického aparátu.

Použitelnosť metódy ilustrujú štyri príklady:

1. analýza celej úpravne, 2. rozbor dynamiky procesu mletia v uzavretom mlecíom okruhu, 3. rozbor dynamiky zmeny drviteľnosti pri mletí v systémoch s uzavretým okruhom, 4. analýza zmeny tvaru upravovanej horniny pri drvení v čelustovom drviči.

### Introduction

Historically mineral process design has used simple compression techniques, usually in the form of *single number indices* (e. g. Bond's index, Kick's Constant, B. S. Flakiness). The use of such indices was in the past necessary, because manual calculation was too time consuming to permit any more complex methods. With these limitations considerably reduced by computing facilities now available, more complex and accurate techniques can be used.

The methods developed use *tensor analysis*; a powerful mathematical technique which is inherently suitable for numerical analysis.

This paper considers the problem involved in process description. It is in three parts. The first considers the general philosophy of modelling; the second proposes a notation and an associated algebra designed for mineral process description and the third gives some examples of the technique.

### The philosophy of modelling

*Process models* are essentially required for three reasons:

- a. To relate the properties of a unit process to its design and the fundamental physical and chemical laws of its operation;
- b. To relate the properties of a system to its elements;

\*Haskell, B. Sc. (Eng), Ph.D., A.C.G.I., Dept. of Mining and Mineral Technology, Imperial College, London.

Present address: 12 Strathmore Gardens, London W. 8

c. To control a system or an element of a system.

In mineral process development, research is largely oriented towards models of the first kind. As the processes concerned are complex, major simplifications and assumptions are necessary in order to render the mathematics tractable. Many attempts have been made at modelling systems in terms of fundamental laws but in general, the models evolved this way, have been unyieldly.

In other disciplines, control and system models have used a “black box” approach. This approach makes system and control modelling easier at the expense of physical reality. In the black box method a model of an element is made in terms of cause and effect, as observed by an external observer, *without* reference to the internal mechanism of the element. By this approach a system can be described mathematically without any requirements of internal laws being satisfied; the description has only to define an *input-output* relationship.

Having defined each element of a system in a black box manner, modelling reduces to two principle classes.

- a. Describing system performance in terms of black box elements;
- b. The justification of the black box elements in terms of physical laws.

This paper attempts to put forward a black box notation with an associated algebra for use in mineral process description.

### Notation and algebra

Consider a particle uniquely defined by its size. It can be described by defining a point on the size axis. For practical reasons it is not possible to measure each particle exactly and so the size axis is divided into a finite number of ranges. Each range is defined by an upper size limit and a lower size limit.

Let the particle size be  $r$

Let the lower limit of range  $i$  be  $r_{Li}$

Let the upper limit of range  $i$  be  $r_{Ui}$

Then, if and only if:  $r_{Li} < r \leq r_{Ui}$

the particle is said to belong to the range  $i$ .

In general, only systems in which

$$\begin{aligned} r_{Ui} &\equiv r_{L(i+1)} \\ r_{L1} &\equiv 0 \\ r_{Un} &\equiv \infty \text{ (where there are } n \text{ ranges)} \end{aligned}$$

will be considered; that is to say a system in which every particle belongs to one and only one range. We call the size axis a primary axis.

Consider a collection of particles - it can be described by a set of elements  $w_i$ ; where  $w_i$  is the total mass of particles belonging to the  $i$ -th range.

Consider the array  $W$  of elements  $w_i$  with  $i = 1 \rightarrow n$ . It is noted that if  $A, B$  and  $C$  are such arrays,  $\alpha, \beta, \gamma$  are constants, then the following properties hold true:

1. Addition exists and is closed,
2. Addition commutes,
3. Addition is associative,
4. There exists a null,
6. Multiplication by a scalar exists and is closed,
7. Scalar multiplication is distributive under addition of arrays,
8. Scalar multiplication is associative under scalar multiplication,
9. Scalar multiplication is distributive under addition of scalars,
10. There exists a unit scalar.

Thus as  $W$  (the description of the particle collection) has these ten properties it is a vector.

Consider particle flow vectors with 4 ranges (4 range vectors are considered for convenience; no generality is lost).

If  $E_1, E_2, E_3, E_4$ , are 4 such vectors with the property that the determinant

$$\begin{vmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \\ E_4 \end{vmatrix} \neq 0$$

then any particle flow vector  $W$  can be represented by the equation

$$W = \alpha E_1 + \beta E_2 + \gamma E_3 + \vartheta E_4$$

Such a set of vectors ( $E$ ) is called a basis set. Two common basis sets useful in mineral processing are

$$\begin{aligned} E_1 &= (1 \ 0 \ 0 \ 0) \\ E_2 &= (0 \ 1 \ 0 \ 0) \\ E_3 &= (0 \ 0 \ 1 \ 0) \\ E_4 &= (0 \ 0 \ 0 \ 1) \end{aligned} \quad (\text{discrete size distribution})$$

and

$$\begin{aligned} E_1 &= (1 \ 1 \ 1 \ 1) \\ E_2 &= (1 \ 1 \ 0 \ 0) \\ E_3 &= (1 \ 1 \ 0 \ 0) \\ E_4 &= (1 \ 0 \ 0 \ 0) \end{aligned} \quad (\text{cumulative size distribution})$$

The elements of  $W$  with respects to the first basis set are  $\alpha, \beta, \gamma, \vartheta$  and with respect to the second set

$$\alpha + \beta + \gamma + \vartheta; \quad \alpha + \beta + \gamma; \quad \alpha + \beta; \quad \alpha$$

Consider in more detail the properties of the first set. (Any vector defined by another basis set can be transferred into one defined by this set by a matrix multiplication).  
Properties:

1. It has 4 vectors in it;
2. The determinant is 1;
3. The vectors in it are orthogonal, i. e.

$$E_j \cdot E_i = \delta_{ij} \quad \text{where } \delta_{ij} \text{ is the Kronecker delta, i.e.}$$

$$\delta_{ij} = 0 \text{ if } i \neq j$$

$$\delta_{ij} = 1 \text{ if } i = j$$

A flow vector  $W$  described with respect to this basis set has the following elements:

$$w_j = \sum_{\text{all } i} \frac{\partial w^j}{\partial e^i} e_i \quad \text{as } W = \alpha E_1 + \beta E_2 + \gamma E_3 + \vartheta E_4$$

and

$$\frac{\partial w^1}{\partial e^1} = \alpha \qquad \frac{\partial w^2}{\partial e^2} = \beta$$

$$\frac{\partial w^3}{\partial e^3} = \gamma$$

$$\frac{\partial w^4}{\partial e^4} = \vartheta$$

and 
$$\frac{\partial w^j}{\partial e^i} = 0 \text{ for } i \neq j$$

It follows (by definition) that the vector  $W$  is contragradient with respect to the chosen basis vector set.

The basis set defines a space with axes having vector equations respectively

$$\begin{aligned} \lambda E_1 \\ \varepsilon E_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi E_3 \\ \omega E_4 \end{aligned}$$

As the particle flow vector is a contragradient vector with respect to the basis set of vectors, it is also a contravariant tensor in the space defined by that vector set. If there were  $n$  ranges defined in the primary axis, the particle collection is described by the tensor  $\mathbf{T}^n$  in the space of the chosen basis set.

Now, in general, it is convenient mathematically to consider covariant tensors and we can „lower the index,, by the use of an arbitrary covariant tensor  $\mathbf{G}_{ik}$

$$\mathbf{T}_i = \mathbf{G}_{ik} \mathbf{T}^k \quad (\text{using Einstein convention}^1)$$

The choice of  $\mathbf{G}_{ik}$  is arbitrary but of great importance.  $\mathbf{G}_{ik}$  is known as the fundamental tensor and its correct choice can greatly simplify the mathematical manipulation. It is usual for the fundamental tensor to be chosen as equal to the metric tensor as tensor calculus is widely used in metric systems. However, with the tensors under consideration there is no meaningful metric property defined, and so the choice of fundamental tensor is one of convenience. For the purpose of mineral process analysis it will simplify the manipulation if the pseudo-euclidean metric tensor is chosen for a fundamental tensor. This limits our operations to linear change of basis. In fact this limitation is not serious as other changes of basis are not physically meaningful. Further as an elementary orthogonal basis set has been chosen, it is possible to use the pseudo-euclidean metric tensor in its canonical form, that is, the elements of  $\mathbf{G}_{ik}$  are  $g_{ik}$ ; where  $g_{ik} = \delta_{ik}$  is the Kronecker delta; further the converse operation  $\mathbf{G}^{ik}$  is defined by elements  $g^{ik}$  where  $g^{ik} = \delta^{ik}$

and also 
$$\mathbf{G}^{ik} g_{ji} = \delta_j^k.$$

The elements of  $\mathbf{T}_n$  are therefore identical to those of  $\mathbf{T}^n$ .

*To summarise*

$\mathbf{T}^n$  is a contravariant tensor; in a pseudo-euclidean space it can be changed to a covariant tensor by multiplying by  $\mathbf{G}_{ik}$  the fundamental tensor, which we have chosen to be a pseudo-euclidean metric tensor and thus the element of  $\mathbf{T}^n$  are identical

---

1) The Einstein convention will only be used for multiplication of covariant and contravariant tensors and only when latin sub- and super-scripts are used. When greek sub- and super- scripts are used the outer product is defined thus:

$$\mathbf{T}_i = \mathbf{G}_{ik} \mathbf{T}^k$$

but

$$\mathbf{T}_{i\psi} = \mathbf{G}_{i\psi} \mathbf{T}^\psi$$



with those of  $\mathbf{T}_n$ . The pseudo-euclidean space of  $\mathbf{T}_n$  is called the secondary space.

Up to this point the analysis has been restricted to describing particles only by their size: it will now be generalised to consider particles defined by as many variables as are necessary.

Let a particle be uniquely defined by  $v$  variables. It can be described by defining a point in a  $v$  dimensional primary space: each of the  $v$  dimensions defines a primary axis in the space. As before, it is not generally possible to precisely define every particle under consideration. Each primary axis is therefore divided into a set of  $a_i$  ranges. The  $v$  dimensional primary space is therefore divided into  $p$  hyperrectangular apertures where

$$p = \prod_{i=1}^v a_i.$$

Let the properties of a given particle be  $r_1, \dots, r_v$ . It is said to belong to aperture  $Q_{abc \dots 1}$  if and only if

$$\begin{aligned} L_{a1} < r_1 &\leq u_{a1} \\ L_{b2} < r_2 &\leq u_{b2} \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ L_{1v} < r_v &\leq u_{1v} \end{aligned}$$

where  $L_{gn}$  is the lower bound of the  $g$ -th range of the  $n$ -th primary axis and  $u_{gn}$  is the upper bound of the  $g$ -th range of the  $n$ -th primary axis.

In general, as before, systems in which

$$\begin{aligned} L_{1n} &= 0 \\ L_{qn} &= u_{(g-1)n} \\ L_{mn} &= \infty \end{aligned}$$

(if there are  $m$  ranges in the  $n$ -th primary axis) are considered; that is to say systems in which a particle can belong to only one aperture.

Consider a collection of particles which can be sorted into  $P$  categories. The collection can be then described by an array: each element of the array is the total mass of the particles belonging to its respective aperture.

It is possible to show that this array obeys the axioms used above to show that the size array was a vector. Further with respect to an appropriate vector set defined by

$E_{ijk \dots v} = \delta_{ijk \dots v}$  where  $\delta_{ijk \dots v}$  is the generalised Kronecker delta this vector is contragradient. It is therefore a contravariant tensor in the space defined by the basis set. As before, the pseudo-euclidean metric tensor is chosen as fundamental tensor and the indices are lowered.

For ease of illustration the analysis is restricted to a three dimensional primary space although all the notation developed is usable also in more complex primary spaces. Having lowered the indices the particle collection tensor is  $\mathbf{T}_{ijk}$ .

As in general flow of particles is important,  $\mathbf{T}_{ijk}$  will normally refer to the flow of particles. This is also a tensor as the operation of converting from static collection to a flow of particles is simply multiplication by a scalar.

### Reduction of primary axes

It is often necessary to reduce the number of primary axes defining a flow. For example a particle flow is described in a size-assay-hardness primary space and its size distribution is required.

The following notation will be used: If  $\mathbf{T}_{ijk}$  is the particle flow tensor and its elements are  $w_{pqr}$  then  $\mathbf{T}_{ij*}$  is the tensor describing the flow in the  $ij$  primary space only and its elements are  $w_{pq*}$  where

$$w_{pq*} = \sum_{r=1}^k w_{pqr}$$

Similarly for  $\mathbf{T}_{i*k}$  and  $\mathbf{T}_{*jk}$   $\mathbf{T}_{i**}$  is the tensor describing the flow in the  $i$  primary space only and its elements are

$$w_{p**} = \sum_{q=1}^j w_{pq*}$$

or alternatively

$$w_{p**} = \sum_{p=1}^i \sum_{r=1}^k w_{pqr}$$

Similarly for  $\mathbf{T}_{*i*}$  and  $\mathbf{T}_{**k}$ .

Lastly the total mass flow  $W$  or  $\mathbf{T}_{***}$  is

$$\begin{aligned} W = \mathbf{T}_{***} &= \sum_{p=1}^i w_{p**} \\ &= \sum_{p=1}^i \sum_{q=1}^j w_{pq*} \\ &= \sum_{p=1}^i \sum_{q=1}^j \sum_{r=1}^k w_{pqr} \end{aligned}$$

This operation is known as contraction.

Consider a process which has an input flow of particles and an output flow of particles. Let the process be at steady state and all controls fixed at some set point.

Let  $\mathbf{F}_{ijk}$  be the tensor describing the feed particle flow and  $\mathbf{P}_{qrs}$  be the tensor describing the product particle flow.

Then, as all other variables have been held constant:

$$\mathbf{P}_{qrs} = f(\mathbf{F}_{ijk})$$

Assume the process is linear, then:

$$\mathbf{P}_{qrs} = G \cdot \mathbf{F}_{ijk}$$

where  $G$  is a linear operator. Each term of  $\mathbf{P}_{qrs}$  is a linear combination of all the terms in  $\mathbf{F}_{ijk}$ .  $G$  therefore has  $q.r.s.i.j.k$  terms.

Consider the operator

$$G \begin{pmatrix} ijk \\ qrs \end{pmatrix}$$

defined such that

$$P_{qrs} = G \begin{pmatrix} ijk \\ qrs \end{pmatrix} F_{ijk}$$

The operator is linear. It follows from the quotient law of tensors that  $G \begin{pmatrix} ijk \\ qrs \end{pmatrix}$  is a tensor of covariance  $qrs$  and contravariance  $ijk$ . Therefore the process equation becomes

$$P_{qrs} = G_{qrs}^{ijk} F_{ijk} \quad (\text{in conformity with the Einstein convention}).$$

The process tensor can be considered to be the *mapping* from any point in the input primary space to a probability density in the output primary space (see Fig. 1) or it can be considered as the mapping from any point in the input secondary space to a point in the output secondary space. The input and output space may be different as in Fig. 1 or can be the same space as in Fig. 2. Example space diagram for a rod mill is shown in Fig. 3.

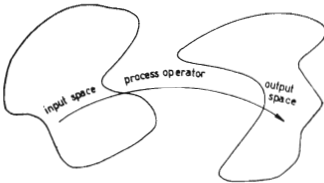


Fig. 1

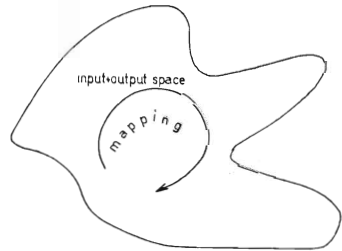


Fig. 2

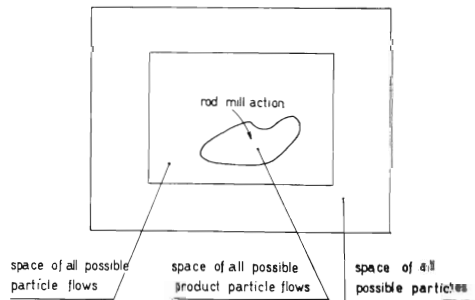


Fig. 3

Now in general, the process will have controls (motor speed, flow rates, etc.). These can also be described by a tensor  $C^v$ . This has elements which describe the current state of the controls. Now the process operator will change with control state and thus

$$\mathbf{G}_{qrs}^{ijk} = f(\mathbf{C}^v).$$

Consider the elements of  $\mathbf{G}_{qrs}^{ijk}$  which are  $g_{qrs}^{ijk}$ . If  $c^a$  are the elements of  $\mathbf{C}^v$  then by applying the Taylor expansion:

$$g_{qrs}^{ijk} = h_{qrs}^{ijk} + \sum_{a=1}^v \frac{\partial g_{qrs}^{ijk}}{\partial c_a} \partial c_a + \dots$$

where  $h_{qrs}^{ijk}$  are the elements of the plant tensor at the control set point and  $\partial c_a$  are the excursions of the controls from the set point. Assuming the plant to be linear about the set point, we can write the equation

$$\mathbf{G}_{qrs}^{ijk} = \mathbf{H}_{qrs}^{ijk} + \mathbf{X} \begin{pmatrix} ijk \\ qrsv \end{pmatrix} \mathbf{C}^v$$

From the quotient law  $\mathbf{X} \begin{pmatrix} ijk \\ qrsv \end{pmatrix}$  is a tensor and is contravariant in  $ijk$  and covariant in  $qrsv$ . It is covariant in  $v$  as it has elements of the form

$$\frac{\partial g_{qrs}^{ijk}}{\partial c_v}.$$

Therefore the piecewise linear plant description at steady state is

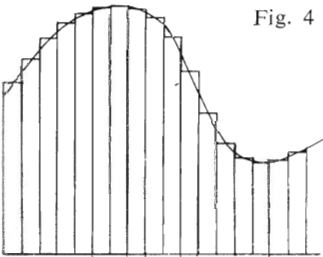
$$\mathbf{P}_{qrs} = (\mathbf{H}_{qrs}^{ijk} + \mathbf{X}_{qrsv}^{ijk} \mathbf{C}^v) \mathbf{F}_{ijk}.$$

### Plant dynamics

The real plant is rarely in *steady state* operation. As mining proceeds, the feed  $\mathbf{F}_{ijk}$  will change in properties (as geological structures are never uniform over the entire body). In order to optimise plant performance the controls  $\mathbf{C}^v$  will be changed to suit the changes in  $\mathbf{F}_{ijk}$ . The dynamics of the plant will be critical in determining whether any proposed control algorithm will be stable. As the control and feed tensors interact, the classical methods of phase space, frequency domain analysis or state vector analysis are inapplicable except in special cases. The interactive process dynamics can be described by a *weighting function* method suitably modified. Before adding this concept to the tensor analysis, the weighting function technique will be reviewed.

Any signal can be assumed to be made up from a series of unit impulse functions suitably delayed (Fig. 4). If  $f(t)$  is the input signal and  $w(\tau)$  is the unit impulse response of the process (which is assumed linear) and  $y(t)$  is the output of the process, then

Fig. 4



$$y(t) = \int_{-\infty}^t f(t) w(t - \tau) \partial \tau$$

or in discrete form counting time increments of  $\Delta t$  backwards in time from  $t$ ,

$$y(t) = \sum_{i=1}^{i=N} f(t_i) w(t - t_i) \Delta t$$

where  $N \Delta t$  is sufficiently large for  $w(N\Delta t) \rightarrow \mathbf{O}$ . Using this method, for the tensor form, incrementing time backwards from the present, we obtain the following plant equation

$$\mathbf{P}_{qrs(\text{time}=\mathbf{O})} = (\mathbf{H}_{prs}^{ijkt} + \mathbf{X}_{qrsvt}^{ijkt} \mathbf{C}^{vt}) \cdot \mathbf{F}_{ijkt}$$

To describe the system at any point in time, we use a time shift notation  $v^{(t+\tau)} =$  = value of  $x$  at  $\Delta t$  shifted by  $\tau$  increments;

Then

$$\mathbf{P}_{qrst} = (\mathbf{H}_{qrs}^{ijkt} + \mathbf{X}_{qrsvt}^{ijkt} \mathbf{C}^{v(t+\tau)}) \mathbf{F}_{ijk(t+\tau)}$$

where  $\mathbf{P}_{qrst}$  is the value of the  $\mathbf{P}_{qrs}$  at time  $\tau$ ; and this equation describes the linearised plant completely.

### Non linearities

Now it may occur that  $\mathbf{H}$  and  $\mathbf{X}$  are not independent of  $\mathbf{F}$  in which case further elements may be added to  $\mathbf{C}$  which are functions of the elements of  $\mathbf{F}$  and then all continuous functions of  $\mathbf{F}$ , despite non-linearity, can be treated. As  $\mathbf{C}$  is incremental in form, the linear reaction will in general suffice, provided that the relationship

$$\mathbf{P} = f(\mathbf{C})$$

is *analytic* in the region under consideration. The algebraic notation and methodology having been stated, some of the consequences and special cases which arise will be considered.

#### 1. Choice of basis set

The basis set was chosen as the vector

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . & . & . & . & 1 \end{pmatrix}$$

In order to convert a flow from one basis set to the other we multiply by a simple linear rotation tensor

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & . & . & . & . & . & 1 \\ 0 & 0 & 0 & . & . & . & . & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & . & . & . & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & . & . & 1 & -1 & 0 & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ 1 & -1 & 0 & . & . & . & . & . & 0 \end{pmatrix}$$

It is possible to convert any flow tensor defined with respect to any basis set which can be described by a linear function of the canonical basis set. However, it is not

possible to compute exact transform for changing the aperture of primary space in any way, except to those aperture sets which have column boundaries with the original set. Approximate transforms can be made, if any, only if the distribution of particles in the primary space can be assumed or is known, but this process degrades the accuracy of description.

## 2. Addition of flows

Addition component by component is only defined for tensors defined with respects to the same basis set. In general it will be possible to arrange for this to be true.

Occasionally it will be found that the space of one tensor is a sub-space of the other in which case the spaces can be made identical by addition of rows of zeros in the appropriate places.

Example:

Flow one is defined in the following size apertures: 1 – 2", 2 – 3", 3 – 4", 4 – 5", 5 – 6"; it is fed to a jaw crusher, the product sieved and all particles greater than 4" returned for recrushing. Flow two (the recirculating load) is therefore defined in apertures 4 – 5" 5 – 6". It is therefore a subspace of flow 1. If flow one has tensor (abcde) and flow two tensor (fg) these can be added as flow two occupies a subspace. First expand flow two to (000fg). The addition can then be performed:

$$(abcde) + (000fg) = (abcd + fg + e)$$

Great care must be taken when dealing with % flows; these must be returned to mass flows or the answers will be incorrect.

## 3. Constraint

Because the processes under consideration are physical ones, their complexity can be reduced by imposing physical constraints. These constraints will be discussed for flow tensors using the simple basis set only.

Mineral processes can be divided into two classes: a. Sorting devices b. Physical processing devices.

### a. Sorting devices

These elements do not change the physical properties of the particles: they separate the flow into two streams according to the particle properties.

Examples: Classifiers, flotation cells, shaking tables, magnetic separators, electrostatic separators.

If  $\mathbf{X}$  is the tensor describing the relation between the input flow and one output flow, then  $\mathbf{I} - \mathbf{X}$  is the tensor describing the relation between the input flow and the other output flow.

As no particles can change apertures, the input and output spaces are identical and the transform tensor  $\mathbf{X}$  is hyperdiagonal, that is if  $x_i^j$  is an element of  $\mathbf{X}$  then

$$x_i^j = a_i^j \delta_i^j$$

where  $\delta_i^j$  is the Kronecker delta operator and  $a_i^j$  is a coefficient constant and

$$0 > a_i^j > 1.$$

b. Physical processing devices

These elements change the physical properties of particles; they only have one output.

Examples: Crushers, grinding mills, chemical processes.

The universal constraint on these in the conservation of mass: If  $x_{ijk}^{pqr}$  is an element of the tensor describing the relation between input and output flows then

$$x_{***}^{pqr} \equiv 1 \quad \text{for all } pqr \quad (\text{using the convention defined earlier})$$

also

$$x_{***}^{***} = a.b.c$$

if the input space has a.b.c apertures.

In all plant, steady state operates; every element  $x_{ijk}^{pqr}$  must satisfy the relationship:

$$0 \leq x_{ijk}^{pqr} \leq 1$$

In certain processes more constraint is applied. For example in crushers and often in grinding mills particles never get larger and thus if one of the primary axes is size then the process tensor is hyper-triangular.

4. Simplification in the time domain

Often in considering process dynamics we are only interested in change of either control or feed properties in which case the equations can be simplified. Consider the system:

$$\mathbf{P}_{qrst} = (\mathbf{H}_{qrs}^{ijkt} + \mathbf{X}_{qrsvt}^{ijkt} \mathbf{C}^{v(t+\tau)}) \mathbf{F}_{ijk(t+\tau)}$$

if the control setting is fixed for all time, the equation reduces to

$$\mathbf{P}_{qrst} = \mathbf{G}_{qrs}^{ijkt} \cdot \mathbf{F}_{ijk(t+\tau)}$$

or if the feed tensor is constant the system reduces to

$$\mathbf{P}_{qrst} = \mathbf{Y}_{qrs\psi} + \mathbf{Z}_{qrsvt} \mathbf{C}^{v(t+\tau)}$$

where  $\mathbf{Y}_{qrs\psi}$  is constant over  $\psi$ .

Note, however that  $\mathbf{G}$  is a function of  $\mathbf{C}$ , and  $\mathbf{Y}$  and  $\mathbf{Z}$  are functions of  $\mathbf{F}$ .

With these simplifications the system can be described in various alternative dynamic systems:

$$\mathbf{P}_{qrs}(j\omega) = \mathbf{G}_{qrs}^{ijk}(j\omega) \mathbf{F}_{ijk}(j\omega); \text{ } \omega \text{ is the Fourier operator}$$

or

$$\mathbf{P}_{qrs}(p) = \mathbf{G}_{qrs}^{ijk}(p) \mathbf{F}_{ijk}(p); \text{ } p \text{ is the Laplace operator}$$

These operators can only be used in cases when  $\mathbf{C} = \text{constant}$  or  $\mathbf{F} = \text{constant}$ . When both  $\mathbf{C}$  and  $\mathbf{F}$  are allowed to vary simultaneously, the analysis becomes nonlinear. This is one reason why classical set point control has been unsuccessful in many mineral process applications.

## 5. Alternative apertures

In the derivation of the aperture concept the primary space was divided by dividing the primary axes into ranges. This approach gives apertures which are hyperrectangular. Fig. 5 shows an example in a two dimensional primary space. There is no mathematical necessity for ranges to be rectangular. Indeed it is often more practical and accurate to work in other aperture shapes as e.g. in those shown in Fig. 6. The only mathematical requirement imposed on an aperture set is that the aperture set covers the primary space sufficiently so that every particle belongs to an aperture. If a canonical basis set is desired then no apertures may overlap.

Fig. 5

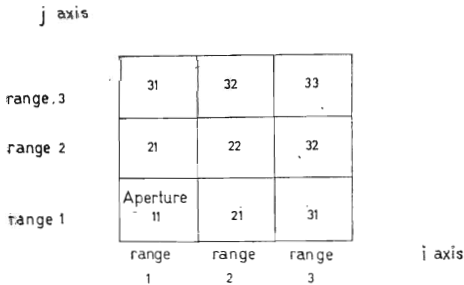
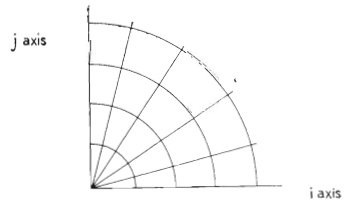


Fig. 6



### Control of a partially observable process

Consider a particle flow whose properties are known to vary in a two dimensional primary space. Let only one of these primary axes be observable. The tensors  $\mathbf{F}_{*r}$  and  $\mathbf{P}_{*j}$  are known therefore. Also the control state  $\mathbf{C}^v$  is known. By careful blender policy the variation of  $\mathbf{F}_{*r}$  in the  $*$  axis can be made to be slow. By adding pseudorandom sequences to  $\mathbf{C}^v$  it is possible to derive a real time model of the tensors  $\mathbf{H}_{*r}^j$  and  $\mathbf{X}_{*rv}^j$

$$\text{where } \mathbf{P}_{*j} = (*\mathbf{H}_{*r}^j + *\mathbf{X}_{*rv}^j \mathbf{C}^v) \mathbf{F}_{*r}$$

$$\text{Note: } *\mathbf{H}_{*r}^j \neq \mathbf{H}_{*r}^{*j}, \quad *\mathbf{X}_{*rv}^j \neq \mathbf{X}_{*rv}^{*j}$$

If this is done at successive points in time it is possible to extrapolate the approximate value of these tensors at the next point in time, i.e.

$$*\mathbf{X}_{*rv}^j(n+1) = E(*\mathbf{X}_{*rv}^j(n), *\mathbf{X}_{*rv}^j(n-1), \dots)$$

where  $E$  is a suitable extrapolating function.

Having derived the predicted value of the tensors, some  $\mathbf{C}^v$  is chosen in order to maximise the desired goal function, i.e. choose some  $\mathbf{C}^v$  such that  $f(\mathbf{C}, \mathbf{X}, \mathbf{F}, \mathbf{H}, \mathbf{P})$  is maximised where  $f$  is a goal function (e.g. maximise tons metal / Pounds spent). This optimal control scheme is a *short term feed-forward* coupled with *long term feedback* system.



It is short term feedforward because control action is taken on the value of the plant tensor predicted at the next increment in time. It is long term feedback because the tensor predictor is gradually modified by feedback from the plant.

*The use of classical control in grinding circuits*

Classical process control considers functions of the kind

$$G = f(c); \text{ where } G = \text{process goal, } c = \text{control state.}$$

This approach ignores variations in feed properties. Such methods work well in many environments but in mineral process are far from optimal.

Let there be a region of uncertainty  $R$  in the feed properties. This will cause a region of uncertainty  $R'$  in the observed knowledge of the function  $f(c)$ . The greater the  $R$ , in general, the greater is the  $R'$ . It is speculated that in grinding the general form of the relation  $G = f(c)$  is as shown in Fig. 7. Variation in feed properties cause the function to change as shown in Fig. 8 and thus for any control scheme of the

Fig. 7

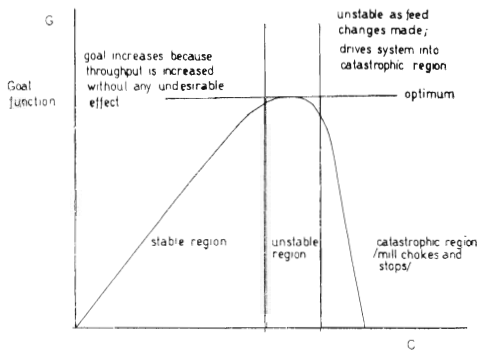
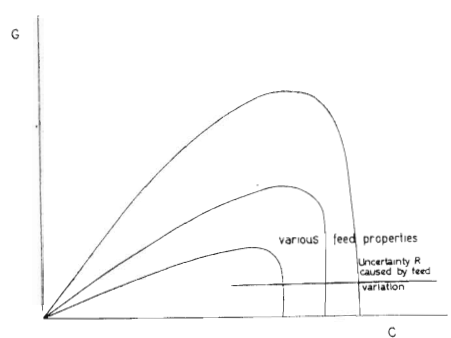


Fig. 8



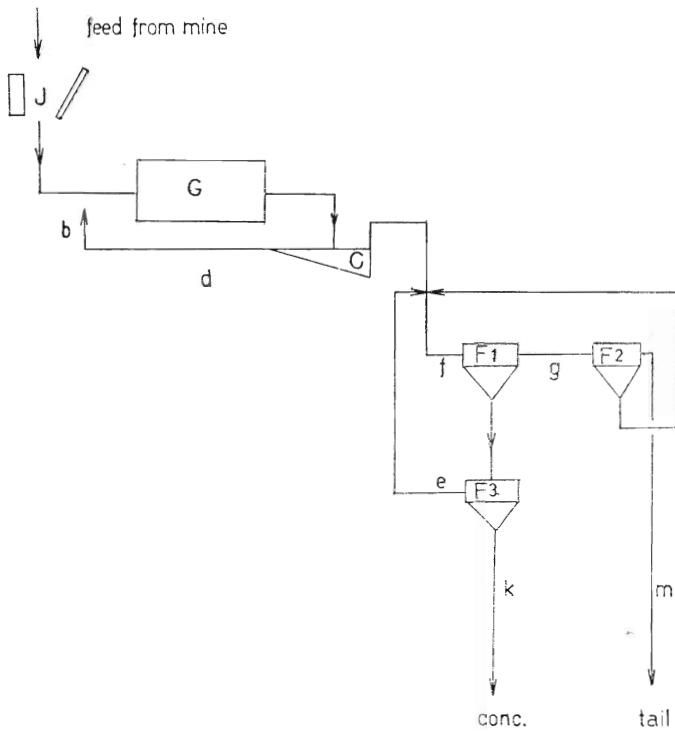
form  $P = f(c)$  the region of uncertainty  $R'$  must *not* include the optimum; as if it did, the feed variation might cause the process to move into the catastrophic region. Thus the greater our knowledge of  $f$ , the smaller the region  $R$  becomes and thus the smaller the region  $R'$  and the closer to optimum can be approached without fear of crossing into catastrophic region.

**Examples**

This section of the paper gives some examples of the uses of the technique.

*Complete plant analysis*

Consider the flow sheet on Fig. 9. The following equations can be written: (Note: lower case letters — particle flow tensors, upper case letters — process tensors. Sub and superscripts have been dropped.)



- J     Jaw crusher
- G     Ball mill
- C     Classifier
- F     Flotation cells
- a-m   Particle flows

Fig. 9

$$\begin{aligned}
 1. \quad & \mathbf{b} = \mathbf{J} \mathbf{a} && \text{crushing} \\
 2. \quad & \mathbf{c} = \mathbf{G} (\mathbf{b} + \mathbf{d}) && \text{grinding} \\
 3. \quad & \mathbf{d} = \mathbf{C} \mathbf{c} && \text{classifier} \\
 4. \quad & \mathbf{e} = \mathbf{c} - \mathbf{d} && \text{"} \\
 5. \quad & \mathbf{g} = \mathbf{F}_1 \mathbf{f} && \text{flotation cell } 1 \\
 6. \quad & \mathbf{j} = \mathbf{f} - \mathbf{g} && \text{"} \\
 7. \quad & \mathbf{m} = \mathbf{F}_2 \mathbf{g} && \text{"} \\
 8. \quad & \mathbf{h} = \mathbf{g} - \mathbf{m} && \text{"} \\
 9. \quad & \mathbf{i} = \mathbf{F}_3 \mathbf{j} && \text{"} \\
 10. \quad & \mathbf{k} = \mathbf{j} - \mathbf{i} && \text{"} \\
 11. \quad & \mathbf{f} = \mathbf{e} + \mathbf{l} + \mathbf{h} && \text{return feed}
 \end{aligned}$$

From 1 and 2:  

$$\mathbf{12.} \quad \mathbf{C} = \mathbf{G} \mathbf{J} \mathbf{a} + \mathbf{G} \mathbf{d}$$
 from 3 and 12  

$$\mathbf{C} = \mathbf{G} \mathbf{J} \mathbf{a} + \mathbf{G} \mathbf{C} \mathbf{c}$$

$$\begin{aligned}
 13. \quad & \mathbf{C} = (\mathbf{I} - \mathbf{G} \mathbf{C})^{-1} \mathbf{G} \mathbf{J} \mathbf{a} \\
 & \text{from 3 and 4} \\
 & \mathbf{e} = \mathbf{C} - \mathbf{C} \mathbf{c} \\
 14. \quad & \mathbf{e} = (\mathbf{I} - \mathbf{C}) \mathbf{c} \\
 & \text{from 13 and 14} \\
 15. \quad & \mathbf{e} = (\mathbf{I} - \mathbf{C}) (\mathbf{I} - \mathbf{G} \mathbf{C})^{-1} \mathbf{G} \mathbf{J} \mathbf{a} \\
 & \text{let } (\mathbf{I} - \mathbf{C}) (\mathbf{I} - \mathbf{G} \mathbf{C})^{-1} \mathbf{G} = \mathbf{B} \\
 16. \quad & \mathbf{e} = \mathbf{B} \mathbf{a} \\
 & \text{from 6, 9 and 10 eliminate } \mathbf{j} \\
 17. \quad & \mathbf{l} = \mathbf{F}_3 \mathbf{f} - \mathbf{F}_3 \mathbf{g} \\
 18. \quad & \mathbf{k} = \mathbf{f} - \mathbf{g} - \mathbf{l} \\
 & \text{from 5, 7, 8, 17 and 18 eliminate } \mathbf{g} \\
 19. \quad & \mathbf{m} = \mathbf{F}_2 \mathbf{F}_1 \mathbf{f} \\
 20. \quad & \mathbf{h} = \mathbf{F}_1 \mathbf{f} - \mathbf{m} \\
 21. \quad & \mathbf{l} = \mathbf{F}_3 \mathbf{f} - \mathbf{F}_3 \mathbf{F}_1 \mathbf{f}
 \end{aligned}$$

22.  $k = f - F_1 f - l$   
 from 19 and 20 eliminate  $m$   
 23.  $h = F_1 f - F_2 F_1 f$   
 from 11, 21 and 22 eliminate  $l$   
 24.  $f = e + h + F_3 (I - F_1) f$   
 25.  $k = (I - F_1) f - F_3 (I - F_1) f$   
 from 23 and 24 eliminate  $h$   
 $f = e + (F_3 - F_3 F_1 + F_1 - F_2 F_1) f$   
 26.  $f = (I - F_3 + F_3 F_1 - F_1 + F_2 F_1)^{-1} e$   
 from 25  
 $k = (I - F_1 - F_3 + F_3 F_1) f$

hence  
 27.  $k = (I - F_1 - F_3 + F_3 F_1) (I - F_3 + F_3 F_1 - F_1 + F_2 F_1)^{-1} e$   
 put  
 $A = (I - F_1 - F_3 + F_3 F_1)$   
 $k = A (A + F_2 F_1)^{-1} e$   
 But  $e = B a$   
 $k = A (A + F_2 F_1)^{-1} B a$   
 where  $A = I - F_1 - F_3 - F_3 F_1$   
 and  $B = (I - C) (I - GC)^{-1} G$

and thus *concentrate flow* can be calculated from a knowledge of the *process tensor* and the *feed tensor*. If the tensors are defined in the size-assay primary space, the recovery and size distribution can be calculated.

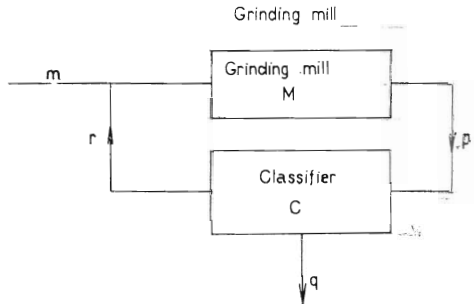
It should be noted that if the tensor  $(I - GC)$  is singular the grinding circuit will be unstable. Similarly if the tensors  $(A + F_2 F_1)$  is singular, the flotation circuit is instable.

### Dynamics of grinding

Consider the system of Fig. 10. The following tensor equations hold true

$f = m + r$   
 $p = Mf$   
 $r = Cp$   
 $q = (I - C) p$   
 Solving:  
 $p = M(m + Cp)$   
 $p = (I - MC)^{-1} Mm$   
 $q = (I - c) (I - MC)^{-1} Mm$

Fig. 10



it is postulated that the elements of  $M$  are  $\frac{m_{ij}}{I + t_{ij} D}$

where  $D$  is the differential operator  $\frac{d}{dt}$ , that is to say that it is a first order time constant process.

The equations were solved numerically by computer. Mill and classifier tensors were derived from Calcott's paper (1967) and their values given in table 1 and 2. The time constants ( $t_{ij}$ ) were all assumed identical. The results were plotted in terms of the time constant on Figs 11-13. These graphs show the effects of a step change in feed rate for a feed of size distribution given by Calcott (Tab. 3). An interesting feature of the graphs is that the percentage size distributions appear to settle much faster than the true mass flows.

### Dynamics of a change of grindability

In the previous example the particle flow tensor only described flow in terms of sizes. This can of course be generalised and so the example was repeated with a primary space of *grindability* — *size*. The grindability axis was divided into two ranges: hard to grind and easy to grind. Figs 14 — 16 show the effect of a change of grindability on the particle flow with a single size feed, beginning with easy to grind and then changing to hard to grind. The tensor had for the hard to grind fraction elements as in Tab. 1, and for the easy to grind elements as in Tab. 4 (also taken from Calcott).

Table 1: Mill performance tensor

Row \ Column	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	.20	0	0	0	0	0	0	0	0
2	.33	.20	0	0	0	0	0	0	0
3	.21	.33	.20	0	0	0	0	0	0
4	.12	.21	.33	.20	0	0	0	0	0
5	.07	.12	.21	.33	.20	0	0	0	0
6	.03	.07	.12	.21	.33	.20	0	0	0
7	.02	.03	.07	.12	.21	.33	.20	0	0
8	.01	.02	.03	.07	.12	.21	.33	.20	0
9	.01	.02	.04	.07	.14	.26	.47	.80	1.00

Table 2: Classifier performance tensor

Row \ Column	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Value	1	1	1	1	1	1	.70	.35	.175

Table 3: Input size distribution for Calcott's coal A

Size	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Feed mass flow	.280	.230	.210	.130	.074	.036	.020	.010	.010

Table 4: Mill performance tensor ("easy to grind")

Row \ Column	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	.19	0	0	0	0	0	0	0	0
2	.15	.19	0	0	0	0	0	0	0
3	.13	.15	.19	0	0	0	0	0	0
4	.13	.13	.15	.19	0	0	0	0	0
5	.12	.13	.13	.15	.19	0	0	0	0
6	.08	.12	.13	.13	.15	.19	0	0	0
7	.07	.08	.12	.13	.13	.15	.19	0	0
8	.04	.07	.08	.12	.13	.13	.15	.19	0
9	.09	.13	.20	.28	.40	.53	.66	.81	1.00

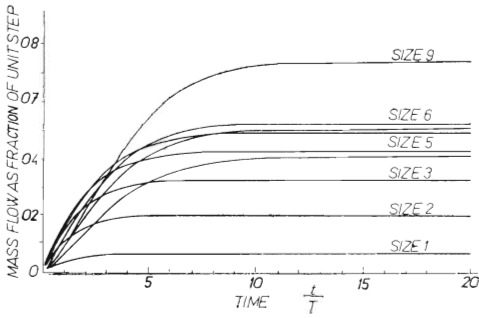


Fig. 11. Variation in mass flows from discharge due to a step change in each size (as Table 3) at input.

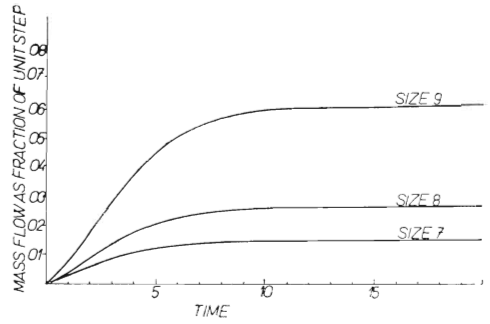


Fig. 12. Variations in mass flows from classifier due to step change in each size (as Table 3) at input.

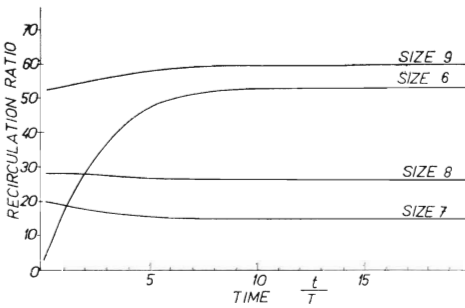


Fig. 13. Recirculating load ratio and classifier discharge as % of total mass flow; step change in each size as in Table 3.

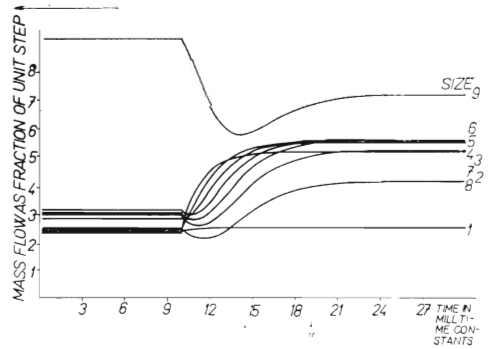


Fig. 14. Mill discharge mass flows response to a change in grindability in size 1.

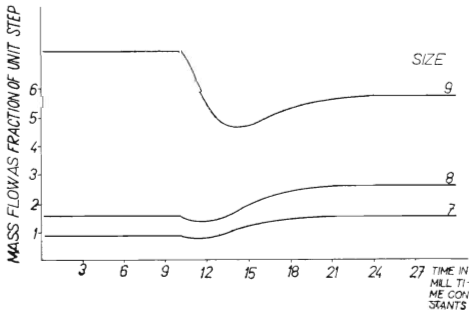


Fig. 15. Classifier mass flows in response to a change of grindability in size 1.

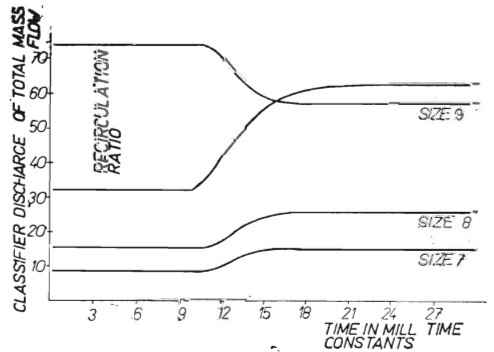


Fig. 16. Classifier % flows and recirculating load in response to a change of grindability in size 1.

## Shape

As the shape of crushed stone is of economic importance in the quarrying industry, a process tensor was measured for a jaw crusher. The primary axes for the particle flow were respectively the particle mass and the particle longest length. The length ranges were: 0-3; 3-5; 5-7; 7-9; 9-12 cm. The mass ranges were: 0-25; 25-35; 35-50; 50-75; 75-100; 100-150; 150-225 gr.

Some of the apertures so formed were always empty either because the particles defined by the aperture were too flaky to be formed or because the length mass combination implied a density greater than that of the granite used.

Particles with a large length-mass ratio were flaky; those with a low length-mass ratio were chunky. A feed of each aperture was made up, crushed, resorted and the tensor calculated. The experiment was repeated for two crusher settings (1" gap and 3/4" gap). From these the process tensor was calculated:

$$H = \frac{T(1'') + T(3/4'')}{2} \quad X = \frac{T(1'') - T(3/4'')}{1/4}$$

The crusher equation is:

$$P = (H + XS)F$$

where

$T(1'')$  is the tensor measured at 1" setting

$T(3/4'')$  is the tensor measured at 3/4" setting

$H$  is the tensor calculated for a 7/8" set point

$S$  is the deviation in inches of the crusher setting from 7/8" (i.e. the control tensor)

$X$  is the control sensitivity tensor

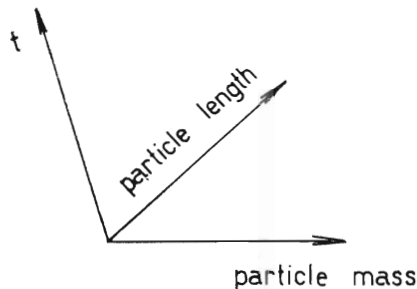
$F$  is the feed tensor

$P$  is the product tensor

A sample of the results is plotted in Figs. 18-20; each figure shows for the given feed aperture a graph of  $t(1'')$ ,  $t(3/4'')$ ,  $h$  and  $x$  the elements of the appropriate tensor. The graphs have axes as in Fig. 17. In essence each plot is the probability density of the output particles for a fixed feed shape and size. The figures show that the product shape is dependent on feed shape, feed size and crusher setting.

It will be noted that for the 1 inch setting the high mass particles tend to produce a product with high proportion of pieces of the same length but of lower mass. This is because the crusher aligns the particles with the jaws and then breaks them along the longest length. The lower mass particles are aligned and as they are thinner than the crusher setting, they drop straight through. At the 3/4" setting very much greater crushing takes place as the crusher setting is smaller than the particle thickness.

Fig. 17



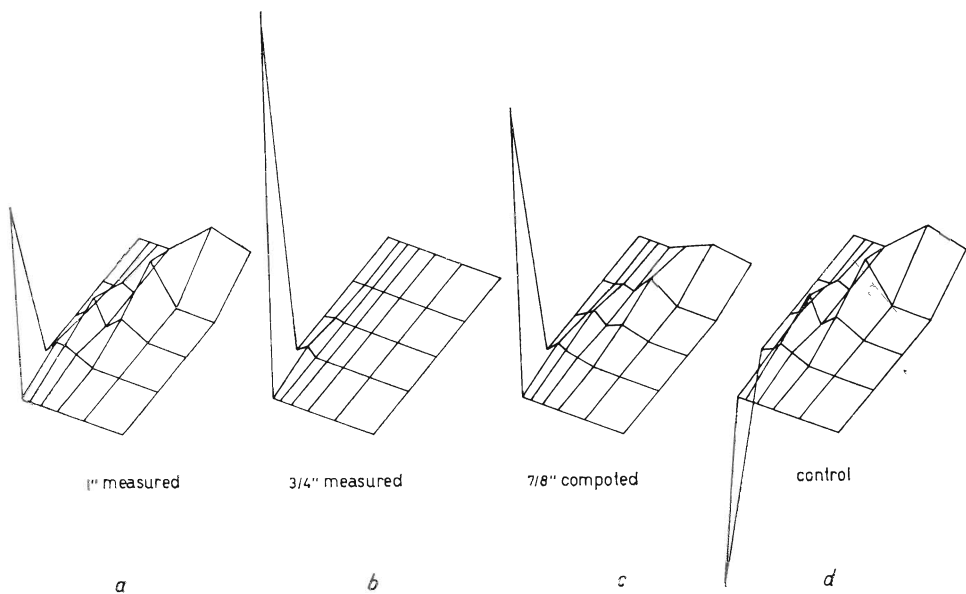


Fig. 18. Shape Operator, 9—12 cm, 150—225 g feed, Jaw crusher.

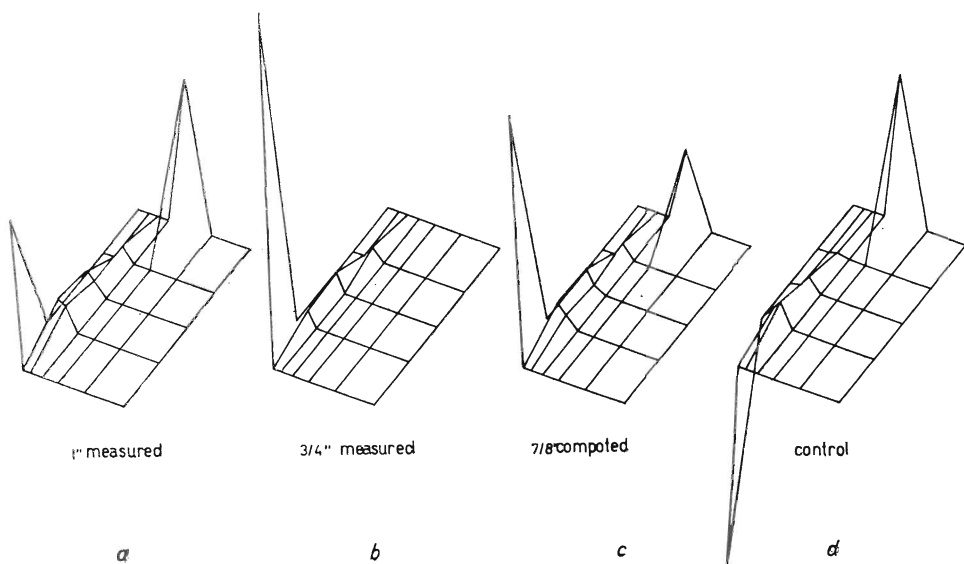


Fig. 19. Shape Operator, 9—17 cm, 100—150 g feed, Jaw crusher.

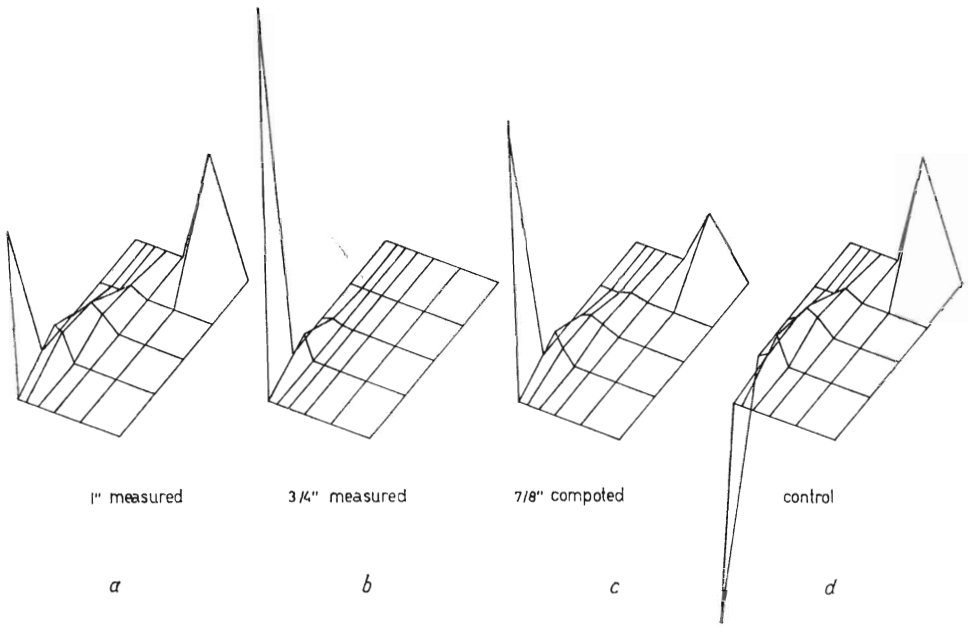


Fig. 20. Shape Operator, 9—12 cm, 10—100 g feed, Jaw crusher.



### *Acknowledgements*

The author gratefully acknowledges the support of Mr. C. H. J. BEAVEN in this work. Permission to use the London University CDC 6600 computer was granted by the Director of the Centre for Computing and Automation of Imperial College, London and by the Director of the University of London Computer Centre. The author thanks also the Mineral Research Laboratory, Košice Technical University for technical cooperation.

### REFERENCES

- CALCOTT, T. G. 1967: Solution of comminution circuits. *Trans. Inst. Min. Metall.: Sect. C*; Vol. 76, p. 1—11.
- HASKELL, P. E. — BEAVEN, C. H. J. 1970: Computer simulation of the transient performance of a closed circuit grinding system; *Trans. Inst. Min. Metall.: Sect. C*; Vol. 79; p. 238—242.
- WREDE, R. C. 1963: *Introduction to vector and tensor analysis*. Wiley.



## Určení distribuční křivky kulových útvarů z údajů přímkové a plošné analýzy

(6. obr. v textě)

HANUŠ LANDSPERSKÝ — VLADIMÍR TOPINKA\*

### The determination of size distribution of spherical populations on the basis of lineal and planar analysis

The modelling of a frequency function of cross-section diameters or of linear intercepts by a  $n$ -order polynomial is proposed. The analytical solution of the relation between the size frequency function of spherical objects randomly distributed in space and the frequency function of linear intercepts along randomly oriented lines or circle diameters on randomly oriented planes is verified.

### Úvod

Úlohou stanovení skutečné velikosti trojrozměrných útvarů — např. minerálů — uzavřených v neprůhledném tělese (hornině) z výsledků měření provedených v náhodně volené rovině řezu se zabývala řada autorů (S. A. SALTYKOV 1962; J. CAHN W. — R. L. FULLMAN 1956; H. E. EXNER 1966; V. HORÁLEK 1970; J. LIKEŠ 1964; H. J. OEL 1966; G. BOCKSTIEGEL 1966). Celá úloha má dva hlavní problémy, a to nalezení vhodného modelového rozložení četností rovinných nebo přímkových řezů a převod modelového rozložení řezů na rozložení velikostí kulových útvarů.

V dosud publikovaných pracích se autoři zabývali převážně kulovými útvary náhodně rozloženými v prostoru, někteří počítali i s případy neizometrických útvarů.

### Teoretická část

Nechť frekvenční funkce rozložení průměrů kulových částí náhodně rozložených v prostoru je  $N(D)$ . Potom frekvenční funkce průměru řezu v náhodně vedené rovině řezu je (J. Likeš 1964)

$$n(d) = \frac{d}{D} \int_d^{D_m} \frac{N(D)}{\sqrt{D^2 - d^2}} dD \quad 0 < d < D_m, \quad (1)$$

kde  $D_m$  je průměr největšího kulového útvaru a

\* Ing. Hanuš Landsperský, Ústav jaderného výskumu, Řež  
prom. fyzik, Vladimír Topinka, ČKD, Polovodiče, Praha

$$\bar{D} = \int_0^{D_m} D N(D) dD \quad (2)$$

Analogicky platí vztah mezi frekvenční funkcí délek sečen  $v$  (1) na náhodně vedené přímce a frekvenční funkcí průměrů kružnic  $n(d)$

$$v(l) = \frac{1}{d} \int_l^{D_m} \frac{n(d)}{\sqrt{d^2 - l^2}} dd \quad 0 < l < D_m, \quad (3)$$

$$\text{kde } \bar{d} = \int_0^{D_m} d n(d) dd \quad (4)$$

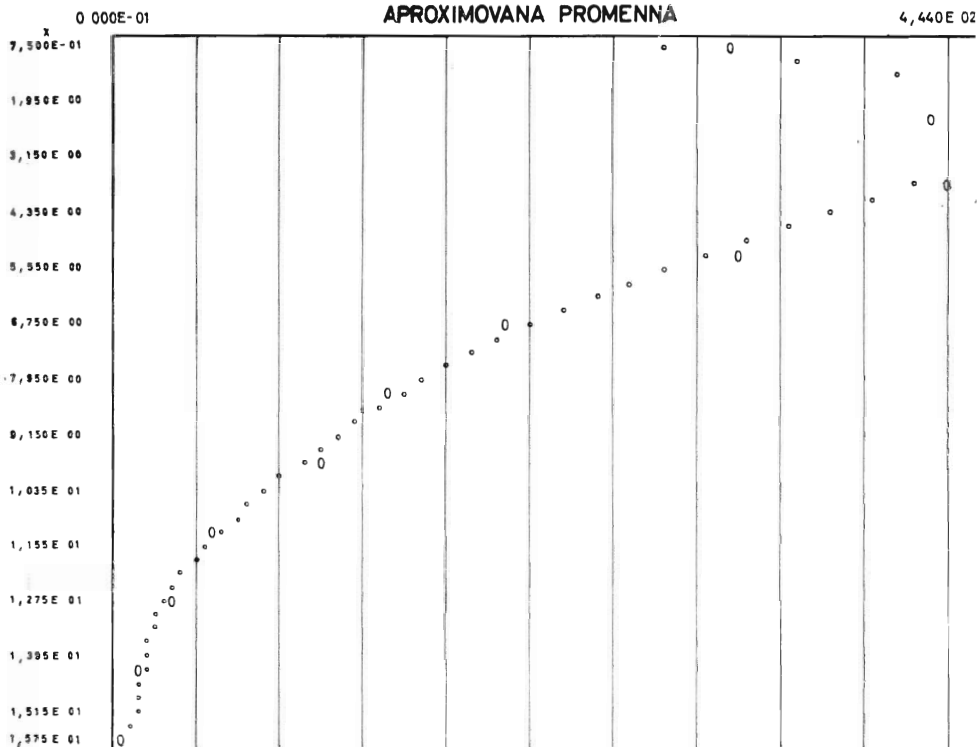
Zabývejme se nejprve vztahem rovina – prostor. Vztah (1) platí pro libovolnou distribuční funkci  $N(D)$  a  $n(d)$  je jednoznačnou funkcí  $N(D)$ . Výpočet  $N(D)$  na základě znalostí  $n(d)$  a vztahu (1) byl různými autory řešen aproximaivními metodami, z nichž některé předpokládají speciální typy frekvenčních funkcí, nebo nedávají mezi sebou potřebný souhlas. V práci H. LANDSPERSKÝ – L. ŠÍMOVÁ – J. KYNCL (1972) byla rovnice (1) převedena na Abalovu integrální rovnici, jejíž řešení má analytické vyjádření ve tvaru

$$N(D) = - \frac{2\bar{D}}{\pi D} \int_{d=D}^{D_{\max}} \frac{dn(d)}{d} \frac{d}{\sqrt{d^2 - D^2}} dd \quad (5)$$

Vztah (5) je exaktním řešením druhého problému, platí obecně a nezávisle na typu frekvenční funkce. Úloha nalezení frekvenční funkce  $N(D)$  spočívá v co nejpřesnějším nalezení modelové frekvenční funkce  $n(d)$ .

### Výsledky

Byla prověřena řada metod. Modelování  $n(d)$  pomocí frekvenční funkce normálního nebo log-normálního rozložení je většinou nepoužitelné, nemluvě o potřebě vytvoření obecně použitelného modelu. Metoda použitá v práci H. LANDSPERSKÝ et. al. (1972) se setkávala s numerickými problémy, neboť při některých typech experimentálních distribučních funkcí docházelo při modelování této funkce na počítači ke vzniku záporných hodnot frekvenčních funkcí. Proto byla autory vyzkoušena metoda modelování frekvenční funkce  $n(d)$  polynomem  $n$ -tého stupně, která, jak se ukázalo, dává při splnění některých podmínek dobré výsledky, nehledě na to, že dává možnost vyloučit numerické derivace z výpočetního postupu. Jako nutná podmínka se ukázal požadavek, aby třídí intervaly, v nichž se určí výběrová frekvenční funkce, byly pokud možno konstantní a počet tříd vyšší než stupeň polynomu. Proložení polynomu  $n$ -tého stupně zadanými hodnotami výběrové frekvenční funkce metodou nejmenších čtverců je vhodné provádět na samočinném počítači. Ukázka proložení je uvedena na obr. 1 a 2, kde 0 označují zadané hodnoty. Obr. 2 ilustruje situaci, kdy při nestejných třídích intervalech dochází k tomu, že modelová funkce je mimo zadané body zcela nevyhovující. V tomto případě je vhodnější prokládat polynom jako funkci  $\log d$ . Je vhodné v programu zároveň provádět test dobré shody (M. G. KENDAL – A. SUART 1967).



Obr. 1. Ukázka proložení experimentálních dat polynomem.  
 Fig. 1. The comparison of the experimental frequency function and the modelled polynomial.

Použitelnost celé metody můžeme ilustrovat na následujícím příkladě.

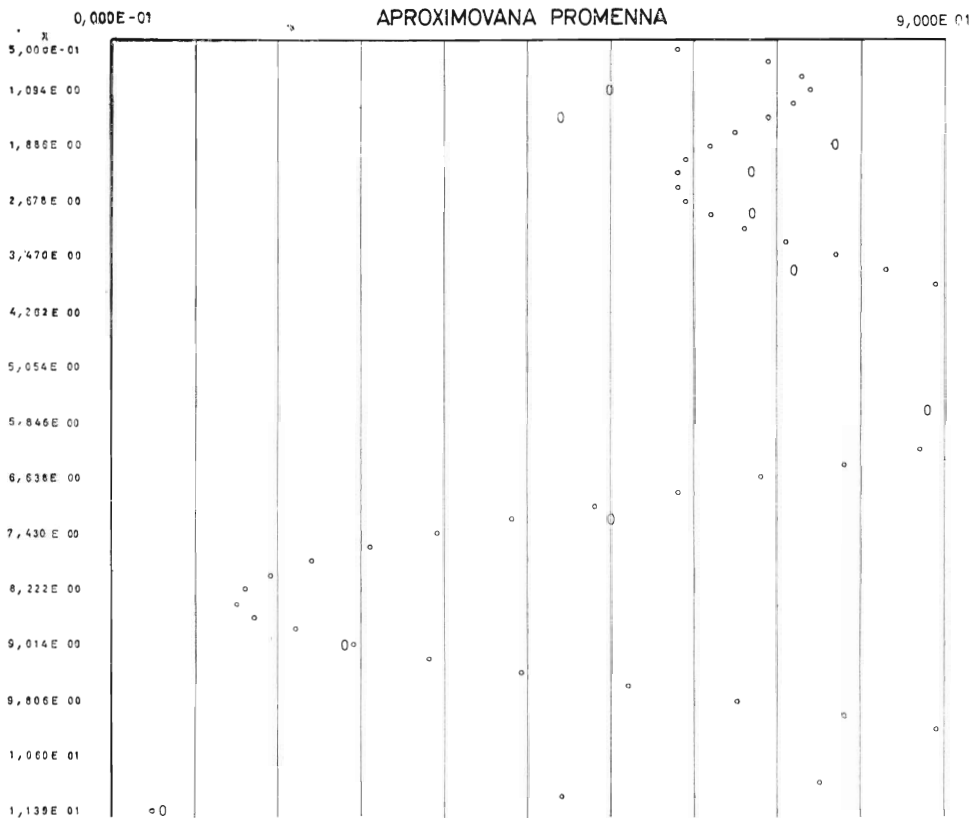
Nechť

$$N(D) = \frac{1}{D_m}$$

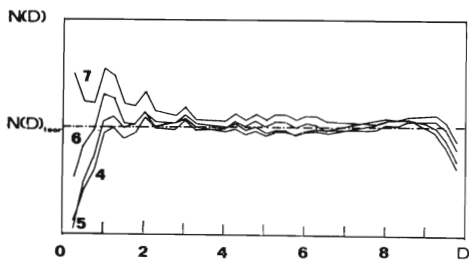
Potom po dosazení do (1) a provedení integrace dostaneme

$$n(d) = \frac{2d}{D_m^2} [1n(D_m + \sqrt{D_m^2 - d^2}) - 1n d]$$

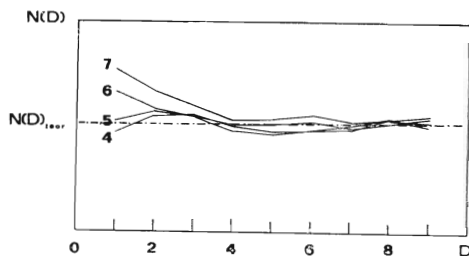
Frekvenční funkce  $n(d)$  a  $N(D)$  jsou na obr. 3 pro  $D_m = 10$ . Pro deset tříd byly vzaty střední hodnoty  $n(d)$  a jimi proloženy polynomy různých stupňů a podle vztahu (5) byla zpět počítána frekvenční funkce  $N(D)$ . Při numerické integraci je třeba použít vhodné substituce na odstranění singularit v integrační mezi. Výsledek integrace je na obr. 4 a 5. Výpočet s jemnějším dělením  $D$  (obr. 5) ukazuje, že při jemném dělení dochází k větším oscilacím, které se dalším zjemňováním zvyšují. Je to způsobeno tím, že integrace jde od hodnoty  $D_m$  a malé odchylky od skutečné frekvenční funkce se superponují a vytvářejí pro malé průměry větší odchylky. Proto je vhodné počítat s hrubším dělením, kde se tyto odchylky zprůměrují.



Obr. 2. Ukázka proložení experimentálních dat polynomem při nestejném třídícím intervalu.  
 Fig. 2. The comparison of the same functions as in Fig. 1, when different size steps were used for each of them.



Obr. 3. Frekvenční funkce  $N(D)$  a  $n(d)$  pro 10 tříd.  
 Fig. 3. The true size frequency function  $N(D)$  and the section size frequency function  $n(d)$  for 10 size classes ( $D_H$ ).

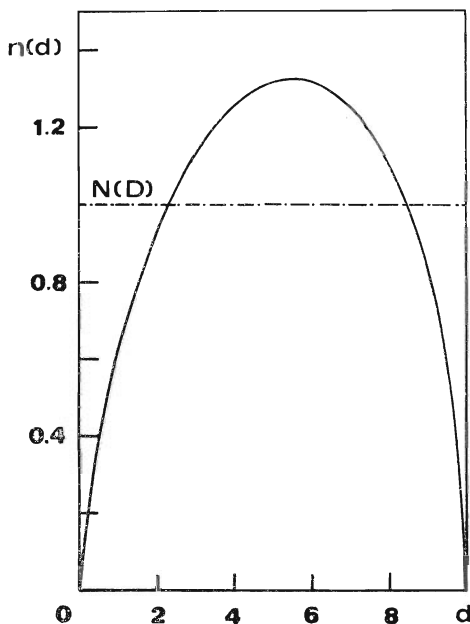


Obr. 4. Frekvenční funkce  $N(D)$  vypočtená z dat obr. 3.  
 Fig. 4. The true size frequency function  $N(D)$  calculated from data presented in Fig. 3. by using 4, 5, 6 and 7 th order polynomials  $N(D)$ .  $(D)_{HHHH}$  is the theoretically correct frequency function.

Výsledky ukazují dobrý souhlas. Např. při použití aproximační metody navržené H. J. OELEM (1966) jsou spočtené hodnoty frekvenční funkce 27 – 40 % hodnoty skutečné a ani tvar frekvenční funkce  $N(D)$  nedává dobrý souhlas.

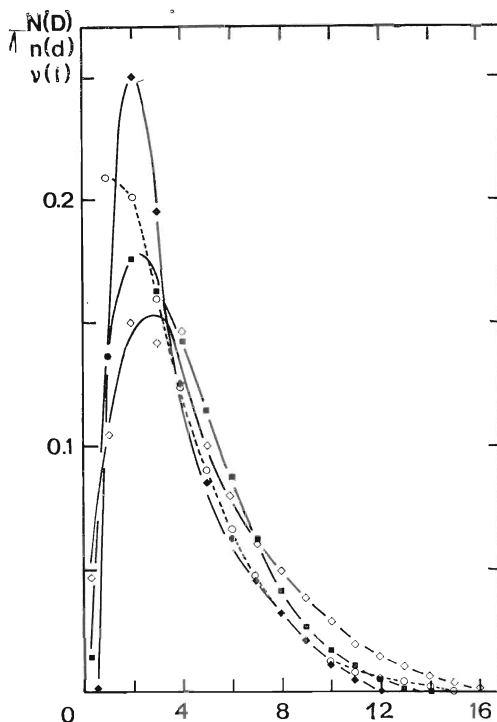
Vzhledem k tomu, že při modelování frekvenční funkce  $n(d)$  polynomem dochází k tomu, že  $\int_a^{D_m} n(d) dd \neq 1$ , je vhodné ji dodatečně znovu normalizovat na jednotku. Tento problém se u aproximačních metod projevuje v ještě větší míře.

Poněvadž vztah (3) je formálně stejný jako vztah (1), můžeme dvojnásobným opakováním této metody provést výpočet  $N(D)$  pomocí  $v(l)$ . Výsledky pro měření provedené přímkovou analýzou na vzorku slinitého  $UO_2$  jsou uvedeny na obr. 6. Pro srovnání je na tomto obrázku i výpočet  $N(D)$  Bockstiegelovou metodou.



Obr. 5. Frekvenční funkce  $N(D)$  vypočtená z dat obr. 3 při zjemněném dělení.

Fig. 5. The same as in Fig. 4 but finer size steps were used, Note the increase in oscillation.



Obr. 6. Rozložení délek sečen, ploch řezů a počtu kulových pórů ve slinitém vzorku kysličníku uranitého.

Fig. 6. The distribution curve of intercepts, section areas and of spherical pore size in uranium oxide.

- frekvenční křivka délek úseček
- intercepts
- + frekvenční křivka ploch řezů
- section areas
- × frekvenční křivka velikostí kulových útvarů
- pore size
- = totéž — výpočet podle Bockstiegela
- pore size calculated by the Bockstiegel method

Jak ukazují výsledky na obr. 4 a 5, dává autory navržená metoda dobrý souhlas a chyby v určení  $N(D)$  jsou způsobeny pouze souhlasem mezi výběrovou frekvenční funkcí ploch či délek řezů a skutečnými frekvenčními funkcemi základního souboru a přesností aproximace polynomu. Zvyšováním počtu měření se výběrová frekvenční funkce blíží skutečné a zvyšováním počtu tříd je možno použít polynomu vyššího stupně pro přesnější aproximaci frekvenční funkce. Proto při použití automatizovaných měřicích metod, umožňujících rychlé získání velkého počtu dat, dává tato metoda dobrý souhlas a použití výpočetní techniky ji činí snadnou. Veškeré výpočty včetně integrací a aproximací polynomu je možno provádět na výkonnějších programovatelných kalkulačkách. V práci V. TOPINKA – H. LANDSPERSKÝ (1973) je ukázáno na analytické řešení pro výpočet  $N(D)$  z  $n_c d$  a  $n_c d$  z  $v(1)$  pro případ polynomické aproximace. Použití analytického převodu  $n_c d$  z  $v(1)$  zvýší přesnost výpočtu při použití přímkové analýzy.

Při výpočtu bylo použito programů: Empirické formule P<sub>c</sub>Q, PITH, HTP 16 a ÚJV 1810, naprogramované prom. mat. L. Šimovou, Ing. O. Lacinou, Ing. J. Milsimrem a prom. fyz. V. Topinkou.



## Formální identifikace obrazových údajů — možnosti aplikace v geo-vědách

MIROSLAV LORENC\*

### Formal identification of images

The paper deals with the methods of the microscopic image analysis of different specimens where it is necessary to evaluate the quantitative and qualitative image description of the investigated phenomena. The evaluation of these data is performed through the formal definition of measurable values. The given method is efficient in the case of automatic classification cycles on a sequence of image fields (micrographs of physical specimens).

### Úvod

Posuzujeme-li proces poznání přírodních objektů, nalézáme v jeho rozmanitosti několik společných znaků. Pro člověka jsou nejdůležitější ty, které se týkají způsobů, jak se zmocnit různých informací o povaze pozorovatelných jevů a zformulovat určité zákonitosti. Kontakty pozorovatele a předmětů poznávání jako daných objektů představují soubory vlastností těchto objektů a logickou strukturu registrování, srovnávání a třídění údajů o jejich jevové podobě.

Za velmi jednoduché obrazové souvislosti možno považovat přesné matematické funkce, ale pro experimentální praxi jsou častěji vhodnější regresní závislosti, respektující i oddělitelné náhodné vlivy ve vztahu proměnných. V komplikovanějších situacích však doposud nejsou k dispozici extaktní způsoby vyjádření vztahu mezi objekty a jejich obrazy, když metody zpracování těchto případů jsou převážně záležitostí důmyslu talentovaných pozorovatelů. Jde hlavně o obory pracující s vizuální interpretací pozorovaných údajů, např. metalografie, mineralogie, geologie a další příbuzné specializace. Tyto obory používají k posuzování svých objektů výběrů reprezentací (vzorků), které vyhodnocují na základě signálů z interakce se světlem, teplem, elektrony, rentgenovým zářením apod. Většina používaných metod poskytuje velmi složité charakteristické obrazy struktury materiálu vzorků, o kterých se předpokládá, že determinují technologické vlastnosti různých strukturních typů. K vyhodnocení tohoto vztahu se odvozují identifikovatelné znaky a konstruují logické klasifikační řády, které nesou všechny známky omezujícího oboru představ a spekulativních odhadů povahy objektů, třeba hned při sestavování pozorovaných výběrů.

Uvedené problémy může vyřešit jedině takové pojetí obrazové analýzy, které by nevyžadovalo příspěvků představy logické rozumové úvahy. K tomu je třeba vytvořit

\*Ing. Miroslav Lorenc, Výzkumný ústav materiálu, VAAZ — Brno

formální konstrukci systematických vztahů a metodických forem s mírou dokonalosti rozlišování vlastností objektu podle údajů zjišťovaných analýzou obrazu. Tuto míru možno, z analogické podoby obrazů jako funkčních přiřazení, nazvat aproximací, když je tím míněna shoda výsledků zpracování objektu analýzou s obrazem empirické zkušenosti. Pro uvažovanou formální konstrukci, na které je příslušná aproximace definována, to znamená zpětnovazebné působení konkrétní aplikace metod analýzy obrazu na jejich zdokonalování opravami zvyšujícími stupeň aproximace minimalizací nepřesností v identifikaci objektu. I když v této úvodní koncepci ještě není zcela patrné, co by se mohlo rozumět přesností v obrazovém pojetí aproximace identifikačních znaků objektu, dá se předpokládat její závislost na množství získaných údajů o určitých prvcích určujících charakter celkového obrazu. I když tento předpoklad je nanejvýš samozřejmý, že podrobnost analýzy je v souladu s její aproximační schopností, není už tak docela jasné, jaký hodnotový smysl by míra této přesnosti mohla nabýt ve složitých podmínkách praktických potřeb obrazových analýz. Až v poslední době se vytvářejí lepší předpoklady exaktního přístupu k tomuto problému v souvislosti s parametry, kterých dosahují elektronická zařízení vysoké produkční schopnosti měření a zpracování dat.

### Základní pojmy

Obecný pojem obrazu lze definovat jako množinu jevů generovaných zdroji, jejichž původ je v určitých objektech. Ve formální konstrukci vztahů objektu a obrazu bude pojem analýzy vždy označovat transformace skutečného obrazu do abstraktních forem pravdivostní hodnoty výrobků a rozčlenění jednoznačně identifikovatelných útvarů, které je možno měřit nebo rozlišovat příslušnými charakteristickými znaky. Tato konstrukce nechť je dále doplněna prostředky vyhodnocování aproximace dané analýzy a nazvána systémem  $A$ . Principiální význam má obrazové nahlížení na systémy technických prvků v procesu pozorování, jak bylo pro kvantitativní televizní mikroskopii popsáno M. LORENCEM (1971).

Fundamentální význam má uspořádání hierarchie jevů, které tvoří prostředí pro spojení objektu s abstraktním obrazem jeho vlastností, protože se v jisté autonomnosti vyznačují také párem základní a transformované podoby. Při mikroskopickém sledování preparátů např. postupujeme od útvaru na zorném poli k souvislostem množiny zorných polí a komplexu preparátu, které jsou reprezentanty studovaného objektu.

K obecnému popisu systému analýzy  $A$  uvažujeme interpretaci obrazu založenou na abstrakci skutečných jevů podle určitých teoretických náhledů, která má tvar  $N$  elementárních výrobků. Tento tvar je dostatečně široký pro jakékoliv prvky obrazu, když se přisoudí výroková forma i neměřitelným veličinám dosazeným do relací, nebo tvrzením o existenci definovaných útvarů. S operací konjunkce je možno pak na této množině základního významu definovat algebraickou strukturou  $Z$  v prostoru složených výrokových forem, které v  $A$  byly nazvány obrazce. Když bude pravdivost základních výroků označena hodnotou 1 a nepravdivost 0, je možno každý obrazec zaznamenat  $N$ -tíci pravdivostních hodnot jeho elementu. Obrazce je tedy možno pojímat v  $N$ -rozměrném vektorovém prostoru  $E$  s bázi jednotkových vektorů  $\{e_i\}$  na těch  $N$ -tících, kde je pravdivý pouze jeden ze všech elementárních výroků. Tento prostor je metrický a vzdálenost libovolných bodů daných dvojicí vektorů  $(f')$  a  $(f'')$  je určena vztahem

$$d = \sqrt{\left[ \int_{j=1}^N (f_j' - f_j'')^2 \right]},$$

jehož významnost pro systém  $A$  spočívá v tom, že odlišnost dvou jevů, ve funkci prvků vytvářejících obrazy, je numerizována prostorovou odlehlostí v  $E$ . Prostory  $E_{ui} \subset E$  představující množinu  $E$  vytvořenou v algebře  $Z$ , jsou všechny možné abstraktní obrazové formy, které mohou vznikat v systému  $A$ . Mírou uplatnění v rozlišování znaků typických u daného objektu je dána i jejich hierarchie, a tedy je možno konstatovat, že analýza v systému  $A$  má ty vlastnosti, které byly požadovány od její formální konstrukce. Zbývá doplnit, že aproximací analýzy už může být rozuměna spolehlivost rozlišování obrazů poskytovaných objektem, kde soubory jeho znaků nazveme stavy objektu.

Z funkce systému  $A$  vyplývá, že v prostorech  $E_{ui} \subset E_u$  působí informace ve formě obrazců  $(f_j) \in E_{ui}$ . Jestliže je známo, při jakém stavu  $F_i$  objektu vzniká obrazec  $(f_j)$ , jde o podmíněnou informaci, v opačném případě o informaci nepodmíněnou. Uvažujeme-li podmíněné informace s  $m$  obrazci  $(f_j) \in E_u$ , je možno je registrovat v systému  $A$  maticí  $(A_{ijk})$ , zaznamenávající četnost jevů  $\{F_i, (f_j), (f_k)\}$  pro určitý počet analýz. Na základě zákona velkých čísel (V. I. GLIVENKO 1950) existuje konečné  $n$ , že možno s libovolnou přesností a spolehlivostí stanovit pravděpodobnost tohoto jevu, s limitou

$$P_{ijk} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} A_{ijk}$$

Pravděpodobnosti  $P_{ijk}$  charakterizují významnost každého obrazce, jak ve vztahu k vlastním strukturálním vlastnostem obrazce  $E_{ui}$ , tak i k identifikaci stavu  $F_i$ . Typické obrazce  $l$ -tého stavu např. jsou  $(f_j)$  a  $(f_k)$ , jakož i  $(f_j) + (f_k)$ , když  $i \neq l$ ,  $P_{ijk} = 0$  a patří k hlavním identifikačním znakům obrazu  $E_{ke}$ .

Z matice  $(P_{ijk})$  je možno přímo vyjádřit i další charakteristiku systému  $A$ , jako součtovou matici

$$(M_{jk}) = \left( \sum_{i=1}^r P_{ijk} \right),$$

kteřá formuluje vnitřní strukturální situaci bez ohledu na jakékoliv stavy objektu, což kromě jiného je důležité zejména pro vyšetřování struktury prostoru obrazů pomocí nepodmíněných obrazců. Když bude  $M_{kk} = 0$ , znamená to, že výrok  $(f_k)$  je pro danou analýzu  $A$  logicky nepravdivý a naopak při  $M_{jk} = I$  jsou  $(f_j)$  a  $(f_k)$  vždy pravdivé. To jsou mezní případy rozhodování, že určité výroky nepatří do  $Z$  ve smyslu analýzy obrazu, avšak i pro jiné hodnoty prvků matice  $(M_{jk})$  možno provádět exaktní ocenění významu obrazců v daném systému  $A$ .

Každý prostor obrazce  $E_u$  reprezentuje určité aproximační možnosti algebry  $Z$ . Nutno poznamenat, že každý prostor obrazových forem  $E_u$  představuje také určitý rozsah analyzovaných údajů, zejména když se výroky báze týkají statistických parametrů struktur obrazců při pozorování objektu, budou se tyto prostory rozsahem systému  $A$  náležitě lišit. V praktickém významu je možno podle tohoto rozsahu uvažovat cenu obrazových údajů získávaných analýzou. V této souvislosti je už vidět, že konstrukce systému analýzy bude mít poněkud užší podobu, než na jakou ukazoval zcela obecný náhled. Specifické pro toto zúžení je, že nebudeme

žádat maximum aproximace, které by znamenalo i maximum rozsahu, ale pouze optimální poměr hodnoty identifikovaných údajů a jejich ceny. Prostor  $E_u$ , který má tyto vlastnosti, je formou analýzy s uspokojivou aproximací. Nalezení tohoto prostoru je cílem konstrukce formální identifikace obrazu a důvodem, proč byly zobecňovány vztahy mezi stavy objektu, obrazem, analýzou a abstraktními prvky.

Kritéria pro výběr  $E_u$  z množiny  $E$  k uspokojivé aproximaci v  $A$  vyžadují určité předpoklady o chování objektu v systému analýzy. Položme, že objekt v  $A$  může nabýt konečný počet s konfigurací stavů. Hledané  $E_u$  musí zaručit i v nejhörším možném případě rozdělení stavů objektu postačující informační zisk analýzy v tomto prostoru. Označíme-li  $G_{ku}$  poměr množství informace k ceně při provedení analýzy v  $k$ -tém rozdělení stavů zobrazených na obrazcích  $(f_j) \in E_u$ , je formulována D. BLACKWELL – M. A. GIRSHICKEM (1964) matice hry, pro výběr určitého  $E_u \in E$  jako strategie systému  $A$  a výskyt některé konfigurace stavů objektu jako strategie přírody. Vzhledem k tomu, že množství informace je dáno pravděpodobnostními charakteristikami jejího nositele, kterým zde je prostor obrazců  $E_k$ , je již patrné, jak se bude vytvářet formální vztah systému  $A$  a jeho empirických poznatků, protože tyto jsou vlastně vlastnostmi strukturních vztahů obrazu a stavu objektu.

V konkrétních úlohách algoritmus určení  $E_u$  k uspokojivé aproximaci nemusí vyžadovat popis celého oboru obrazů  $E$ , ale pouze nějakého okolí prvního přiblížení.

### Rozbor formální analýzy

Na souboru hlavních pojmů konstrukce systému obrazové analýzy je možno posoudit i některé důležité numerické vlastnosti v jejich obecném významu. Stačí, když uvažujeme nějaký prostor  $E$  určený v systému  $A$  k identifikaci  $r$  stavů objektu, označených  $F_i$  v analogii k obrazové struktuře  $E_{ui} \subset E_u$  z algebry  $Z$ , kde ovšem nezkoumáme blíže žádné elementárnější prvky odpovídající v prostoru  $E_u$  obrazcům  $(f_j) \in E_u$ . Neznamena to však, že by tyto prvky nikdy nemohli existovat, avšak do systému  $A$  už patří pouze jejich superponovaná podoba stavů. Jestliže pro  $r$  stavů je konjunkce  $E_{ui} \cap E_{kj}$  prázdnou množinou, nastává pro tento případ situace, kde každý z  $r$  stavů generuje pouze takové množiny obrazců  $\{(f_j)\}_i \in E$ , které patří do jediného obrazu  $E_{ui}$ . Tento případ není zajímavý; abstraktní smysl  $Z$  a neoddělitelné náhodné vlivy na generování obrazových signálů způsobují určité zkreslení identifikace, které je pochopitelně tím větší, čím vyšší jsou nároky na jeho podrobnost. Těmto vlivům je věnována pozornost hlavně pro technickou realizaci přenosu informací, avšak podle M. LORENCE (1971) je pod pojmem šum rozuměno souhrnné působení zkreslujících vlivů jakéhokoliv původu. Pro formální vztahy systému  $A$  je tento přístup velmi vhodný, protože komplexní vyjádření usnadňuje odvození numerických charakteristik k hodnocení přesnosti algebraické podoby teoretické abstrakce  $Z$  i s ohledem na praktické možnosti analýzy. Znamená to, že veličina šumu je aproximativní mírou příslušného prostoru  $E_u$ .

Je zde tedy již věcný náznak příspěvku experimentální zkušenosti k teoretické abstrakci jevů pozorovatelných na daných objektech.

Na bázi výroků v algebře  $Z$  podrobně charakterizované právě popsányi způsoby, možno přistoupit k syntéze systému  $A$  charakterizováním komplexních obrazů. Jde hlavně o podchycení numerických parametrů šumu a aproximace. Jak již bylo vzpomenuto, obrazy  $E_{ui} \subset E_u$  nejsou obecně disjunktní, ale připouští se možnost, že některé soubory obrazců stavu  $F_i$  nelze s jistotou zařadit do obrazových

struktur, a vyskytne se tedy jisté procento chybné identifikace stavů. Průniky  $E_{ui} \cap E_{uj}$  generovaných obrazů stavu objektů  $F_j$  jsou v celkové formě úměrné šumu a lze je charakterizovat prvky  $U_{ij}$  matice četnosti společného výskytu identifikace  $E_{ui}$  při stavu  $F_j$  v  $n$  analýzách. Ve smyslu dřívějších úvah o odhadech limitních vlastností obrazových charakteristik u matice  $(U_{ij})$  možno vypočíst rozdělení pravděpodobností stavu  $F_i$  pouhým součtem

$$p(j) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^r U_{ij}$$

Z Bayesova vzorce (V. I. GLIVENKO 1950) vyplývá výraz pro vektor podmíněných pravděpodobností identifikace  $E_{ui}$  při stavu  $F_j$  ve tvaru

$$p(i/j) = \frac{1}{n} \frac{U_{ij}}{p(j)}$$

Hodnoty  $p(i,j)$  již velmi podrobně klasifikují aproximační schopnost příslušného  $E_u = \bigcup_{i=1}^r E_{ui}$ .

Výskyt stavů  $F_j$ , jakož i výskyt stavů  $F_j$  s identifikaci  $E_{ui}$  jsou náhodné proměnné, jejichž entropie definovaná A. FEINSTEINEM (1958) je určena výrazy

$$H(j) = - \sum_{j=1}^r p(j) \cdot \ln p(j),$$

$$H(i, j) = - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r U_{ij} \ln \frac{U_{ij}}{n p(i/j)},$$

z kterých přímo vyplývá

$$H(i, j) = H(j) + \sum_{j=1}^r p(j) \sum_{i=1}^r \ln p(i/j).$$

Entropie  $H(j)$  je podle Feinsteina (1. c.) střední množství informace, které vyžaduje identifikace příslušné konfigurace stavu objektu. Informační mohutnost analýzy zprostředkované obrazy  $E_{ui} \subset E_u$  je zmenšená o hodnotu podmíněné entropie podle rovnice

$$H(i, j) = H(j) - H(i_cj),$$

z které plyne formule

$$H(i/j) = - \sum_{j=1}^r p(j) \sum_{i=1}^r p(i/j) \ln p(i/j).$$

Tím je v podstatě určena požadovaná numerická forma aproximační míry v daném  $E_u$ .

Nejdůležitějším výsledkem provedených rámcových úvah je prokázání toho, že za konkrétních redukovaných podmínek definice algebry  $Z$  na množinu prostoru  $E$  generováním prostorů obrazců  $E_u$  lišících se vzájemně rozsahem počtu pozorování

$n$  je možno jakkoliv spolehlivě učinit relativní zkreslení libovolně malým (M. LORENC 1971, A. FEISTEIN 1958), ovšem pouze v mezích aproximačních možností  $Z$ , a tedy posuzovat adekvátnost teorie skutečným poměrům na objektech. Jde tedy o precizní ocenění hypotéz ekonomickým rozsahem experimentů a detailními charakteristikami jednotlivých východisek. Již pouhé metrické vlastnosti obrazových struktur umožní nezávisle na skutečném charakteru hodnoceného objektu klasifikovat složité útvary na obrazech a odhalovat tak některé vnitřní souvislosti identifikačních možností. Hodnotový smysl konstrukce systému  $A$  nalézá definitivní vyústění ve strategické hře s maticí ( $G_{nk}$ ), které orientuje vývoj analytických postupů při hodnocení experimentálních výsledků k dokonalejším formám v bezprostřední návaznosti na růst empirických zkušeností, což v řadě důležitých výzkumných problémů může přinést takové zmenšení prostorčasových nároků, že jejich vyřešení bude únosné.

Konstrukce systému  $A$  v některých rysech připomíná všeobecně užívanou analýzu rozptylu faktorových pokusů, která ovšem vyžaduje apriorní skupiny faktorových kombinací ke třídění pozorovaných jevů. V mnohých případech toto třídění nelze jednoduše předem odhadnout a pak nutno použít obecnějších postupů odvozených z formální identifikace obrazu. Takovou analogii faktorové analýzy možno uplatnit právě tam, kde požadavek poznání hlubších souvislostí mezi předměty nějakého zkoumání vede k mnohorozměrným vztahům. Zde totiž, v oboru všech možných podmínek, vzrůstá podíl oblasti negativních výsledků experimentů a to znemožňuje aplikaci běžných způsobů hodnocení pozorovatelných údajů nerealizovatelnými požadavky rozsahu experimentální činnosti. Je to tím, že tyto způsoby nejsou dostatečně citlivé na odhalení jemných tendencí k podmíněnosti mezi útvary, která je již vzdálenější představitivost. Částečně naznačený numerický aparát systému  $A$  ukazuje zejména na řešení zvláště komplikovaných výzkumných úloh, kde nelze uplatnit v celém rozsahu jednoduché deduktivní formy hypotéz, protože konečné závěry se vážou na empirickou zkušenost.

## Závěr

Nové elektronické prostředky fyzikálních metod zkoumání surovin a materiálů do určité míry modifikuje i způsob nahlížení na některé výsledky analýz informací, které možno zahrnout pod pojem obrazu. Útvary, se kterými se pracuje při rozlišování objektů, musí mít velmi standardní formu a nastávají potíže při transformaci takových údajů do klasického pojmového aparátu vybudovaného tradicí jednotlivých oborů. Násilným přepočtem je velmi postižená produkční schopnost aparatur, protože se využívá jenom té části informací, která odpovídá představám a úrovni poznání mechanismů pozorovaných jevů. Konstrukce zde popsaného systému obrazové analýzy má zbavit experimentální pozorovací metody tohoto nedostatku úplnou formalizací všech vztahů od chvíle shrnutí dosavadních poznatků do tvaru tvrzení a dat. Takový postup se již ukázal v některých případech jako jediný k včasnému zodpovězení velmi naléhavých otázek, kde se navíc požadovala značná úroveň jistoty deduktivních závěrů pro technologickou praxi.

Typickou úlohou, kde se popisovaný systém plně osvědčil, bylo nalezení metodiky klasifikace kvality ocelí metalografickým vyhodnocením mikročistoty ocelí. Hlavním problémem byl rozsah vzorků k posouzení tavby jako celku určeného k výrobě polotovárů pro strojní součásti. Aproximativní charakteristiky systému byly stano-

veny z experimentálního souboru vzorků (1500), jejich vyhodnocením na QTM. Logickým rozbohem podmíněné entropie výskytu určité velikosti znečištění k zhoršení mechanických vlastností (pouze jako předpoklad) byla nalezena uspokojivá míra v 80 % kvantilu rozdělení četností zorných polí na jednom výbrusu podle plochy detekovaných nečistot (nekovových vměstků). Pozoruhodné je, že v téže době (The Microscope Journal 1971, 1972) bylo v zahraničí věnováno velké úsilí k vyřešení téhož problému a výsledky dosažené na podstatně větších rozsazích experimentálních údajů se překvapivě dobře shodovaly s našimi, i když bylo použito naprosto odlišných ocelí.

V jiných úlohách se ukázalo, že základní údaje o strukturách kovových materiálů poskytované QTM (distribuce útvarů podle tětivity, projekce, plocha) v přirozené podobě nedovedly rozlišit materiály rozdílných vlastností. Byly proto do původní formální báze systému analýzy zavedeny nové veličiny, jako např. derivace detekční charakteristiky a frekvenční vlastnosti detekovaných parametrů. První z těchto veličin určuje rychlost vzrůstu celkové detekované plochy v místech, kde se detekční pole rozšiřuje z tmavších útvarů na světlejší. Ukázalo se, že tato derivace citlivě reaguje na členitost obvodu detekovaných částic a může nést cennou informaci o tvarovém charakteru měřené fáze, když ani nepotřebuje žádných zjednodušujících geometrických specifikací.

Ještě vzdálenější konvenčním představám je veličina druhá, na základě které je možno definovat velmi citlivý obraz struktury kovových materiálů. Jde o komplexní vyhodnocení rozsáhlejší posloupnosti naměřených parametrů z jednotlivých zorných polí výbrusu, které bylo prvně použito pro stanovení vlivu řádkovitosti karbidů na životnost ocelových řezných nástrojů. Vyskytly se dva materiály, u kterých se životnost nástrojů z nich vyrobených podstatně lišila, avšak všechny parametry o rozložení karbidických částic i jejich celkové množství se prakticky nelišily. Řádkovitý charakter u obou vzorků se také jevil shodný. Průběh naměřených hodnot pouhé celkové plochy v posloupnosti zorných polí vykazoval jakési náhodné oscilace podle polohy objektivu na výbrusu a průchodu řádky. Tato posloupnost byla považována za hodnoty nějaké náhodné funkce trajektorie objektivu na ploše výbrusu na celkové vyhodnocené délce  $T$ . Střední hodnotu určuje  $X(t)$  vztah

$$X = \frac{1}{T} \int_0^T X(t) dt$$

a k rozboru slabých periodických vlivů zkraslených náhodným průběhem šumových podílů náhodných veličin možno použít autokorelační funkce

$$R(\tau) = \frac{1}{T-\tau} \int_0^{T-\tau} [X(t) - \bar{X}] \cdot [X(t + \tau) - \bar{X}] dt$$

pro  $\tau \in < 0, T$ . Periodické složky průběhu dané náhodné funkce nejsou patrné na superpozici, kterou představuje obraz nebo jeho souhrnné statistické vyhodnocení. Na základě limitních zákonů počtu pravděpodobnosti a přímo v důsledku vlastnosti podmíněné entropie, jak bylo již také rozebíráno v předcházející části tohoto článku, je možno rozlišit na určité délce analyzované náhodné funkce  $X(t)$  tvar periodické složky oddělením šumového zkraslení, když se podrobí zkoumání tendence k opakování u všech možných dvojic funkčních hodnot na všech možných hodnotách odlehlosti jejich argumentů. To v podstatě provádí autokorelační funkce, kde se vliv

šumu projevuje jenom z počátku tím, že amplitudy šumu vykazují jistou závislost v bezprostřední blízkosti funkčních hodnot a se vzrůstající odlehlostí tato závislost konverguje k nule. Periodická složka práce naopak s rostoucí délkou trajektorie je stabilnější, protože na všech odlehlostech argumentu, které jsou násobkem délky periody, se projevuje souvislost poklesem rozptylu způsobeným posuvem funkčních hodnot funkce  $X(t)$  k amplitudě determinované funkční závislosti pulsačním charakterem.

Velmi jasné formy numerického posouzení frekvenčních vlastností náhodné funkce  $X(t)$  možno získat inverzní fourierovskou transformační autokorelační funkci, podle výrazu

$$W(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} R(\tau) d\tau,$$

což v reálném oboru a pouze na intervalu  $q_0, Tq$  znamená, že hodnotu spektrální hustoty v závislosti na úhlové frekvenci možno vypočítat ze vztahu

$$W(\omega) = \int_0^T 2\pi R(\tau) \cos(\omega\tau) g d\tau.$$

Průběh spektrální hustoty se vyznačuje výraznými hodnotami maxim na těch frekvencích, které se nejpravděpodobněji podílejí na periodických vlivech analyzované náhodné funkce  $X(t)$ . V případě karbidických řádků byly také nalezeny hodnoty frekvencí periodických složek, které byly obrazem základního oscilačního vlivu i vizuálně patrného a u příslušných vzorků se v podstatě nelišily. Významný rozdíl spektra byl však zjištěn v dlouhovlnné oblasti nízkých frekvencí; na snímku struktury už nebyl identifikovatelný, protože dominoval základní řádkový charakter s podstatně vyšší frekvencí. Pro materiál lepší životnosti bylo první významné maximum ve spektru až při vlnové délce 2 mm a pro materiál horší již při 5 mm (ve smyslu počátku v minimální frekvenci a maximální vlnové délce). Jelikož geologické jednotky jenom jako petrologické soubory představují analogický systém, výsledky jsou přímo aplikovatelné na řešení např. genetických problémů.

#### LITERATURA

- BLACKWELL, D. — GIRSHICK, M.A. 1964: Teorie her a statistického rozhodování. Nakl. ČSAV, Praha.  
 FEINSTEIN, A. 1958: Foundations of Information Theory. McGraw-Hill, New York.  
 GLIVENKO, V. I. 1950: Teorie pravděpodobnosti. JČMF, Praha.  
 LORENC, M. 1971: Analýzy přesnosti a spolehlivosti QTM. Seminář kvantitativní stereometrické metalografie, ČVTS-ČKD, Praha, s. 130—135.

#### Formal identification of images

MIROSLAV LORENC

The paper presents a generalised solution for some basic problems of metallographic analysis. The use of deductive methods for image processing is critically reviewed, the generality of those methods being strongly limited by inherent intuitive postulates. An apparently better solution is presented where the logic of analysis is inductively and empirically based. A method by which



identifiers can be arranged into an exactly defined system for experimental data collection and which enables the optimal approximation of the analysed images is described. Further, it enables the optimisation of the electronic (image analysing) unit performance without altering their hardware. This method, however, cannot be used well without highly efficient image analysing and computing units.

In the first part, the general concept of image is defined — as a large set of qualitative and quantitative elements of the analyzed objects.

In the second part the proposed image analysing method is described as an algebraic structure formed on the basis of statements on image phenomena. The elements of the image texture — named ‘formations’ — are defined by using conjunctive cumulation. The metric properties of the space of the ‘formations’ are shown, to enable the definition of the complete image as a subspace.

The third part deals with the analysis of abstract ‘formations’ and images to facilitate the numerical characterisation of their approximative quality. For the evaluation of the importance of the various elements of the theoretical basis of this method, frequency correlation matrices are introduced. The definition of the distortion and noise of the image analysis (for the given method) is based on the conditioned entropy of the informations about an object as carried by the analysed image. This makes it possible to relate the accuracy and reliability to the number of observations and thus aids the optimisation of the detector and information transmission systems.

In the fourth part, examples of successful applications of the given formal analysis are cited. They show that the system is inherently suitable for the abstract definition of the object to be identified as its sensitivity is greater than that of the conventional methods. In the last examples QTM-B applications are described (within the above system) and here the detection characteristics of the system and the autocorrelation function with the spectral density of the measured data are established.



## Použitie samočinných počítačov v petrochemickej praxi

(3. obr., 5. tab. v texte)

ANNA KOTULJAKOVÁ\*\* — JÁN ŠALÁT\* — GEJZA M. TIMČÁK\*

### On computer applications in petrochemistry

Some aspects of computer applications in petrochemistry are discussed such as the possibility of the elimination of human tedium and the making of modal analysis rapid and reliable. For this work the ODRA 1013 and the MINSK 22 computers were used.

The differences between manual and automatic calculation are given together with a short analysis of the differences in the definition of the formulas for the calculation after Barth, CIPW, Köhler-Raaz, Niggli, Wolff and Zavaritsky as used by different authors.

Further the analytical difficulties in using the Streckeisen classification (and the possibility of using Laffitte's criteria) are given. Finally a system for computer controlled modal analysis of rock-forming minerals is described.

### Úvod

Okruh použitia samočinných počítačov v petrochémií (primárnej a aplikovanej) sa stále rozširuje. Prvé výsledky sa v tomto smere dosiahli pri automatizácii petrochemických prepočtov. Pri hodnotení genetických a klasifikačných dôsledkov petrochemických výskumov sa však samočinné počítače začali používať iba nedávno. Zatiaľ čo pri modelovaní geologických procesov sú dnes už známe konkrétne výsledky (J. W. HARBAUGH — G. BONHAM—CARTER 1970), pri vytváraní klasifikačných systémov sa urobili iba úvodné kroky (P. LAFFITTE 1968).

Sami sme k problematike aplikácie samočinných počítačov pristupovali v obdobnom slede a v tejto práci sme sa snažili vytvoriť optimálne programy na prepočet podľa metódy *Bartha*, *CIPW*, *Köhler-Raaza*, *Niggliho* a *Wolffa*.

Pri pokuse o spracovanie jednej z najnovších metód navrhutej A. STRECKEISENOM (1967) sme narazili na problémy pri zhromažďovaní vstupných informácií: metóda si vyžaduje modálnu analýzu hornín, čo je pri bežných manuálnych metódach mimoriadne náročné na čas, nákladné a často štatisticky nepresné. Preto sme považovali za nevyhnutné riešiť najprv optimalizáciu zhromažďovania vstupných dát.

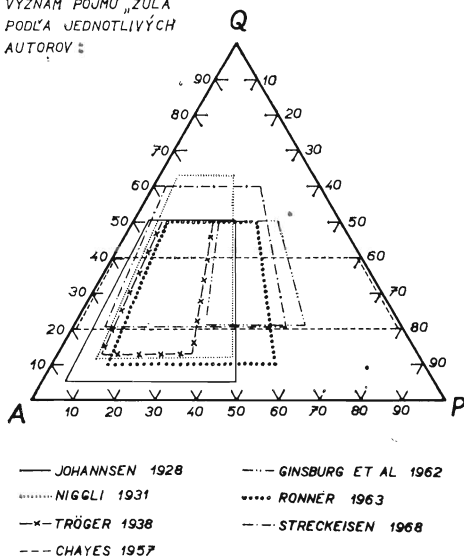
Počas programovania prepočtových metód sme sa stretli s týmito ťažkosťami:

\*\* Prom. matematicka Anna Kotuljaková, Výpočtové stredisko VŠT, Košice, park J. A. Komenského 2.

\* Prof. Dr. Ján Šalát, Ing. Gejza M. Timčák, Laboratórium pre výskum nerastných surovín, Banícka fakulta VŠT, Košice, Švermova ul. 5c.

a) nejednotnosť opisu prepočtu tou istou metódou rozličnými autormi (kde bolo potrebné rozlišovať medzi zlepšeniami a chybami); b) nejednotnosť v pojmovej oblasti — najmä v definíciách hornín (obr. 1).

VÝZNAM POJMU „ŽULA“  
 PODĽA JEDNOTLIVÝCH  
 AUTOROV :



## Zhodnotenie manuálnej výpočtovej metódy a jej porovnanie s automatickou výpočtovou metódou

Pri tomto hodnotení je azda najúčelnejšie porovnávať *presnosť*, *rýchlosť* a *náklady* na prepočet jednej analýzy.

### Presnosť prepočtov

Pri manuálnom prepočte alebo pri prepočte pomocou kalkulačného stroja je presnosť závislá hlavne od presnosti matematickej a metodologickej. Prvý obmedzujúci faktor je závislý od druhu prepočtu, t. j. od toho, či sa uskutočňuje iba v myslí, pomocou logaritmického pravítka, mechanického, elektrického alebo elektronického kalkulačného stroja. Chyby vznikajú pri manipulácii s desatinnými čiarkami a miestami. Pretože sa manuálne nepočíta s viac ako dvoma desatinnými miestami, chyby sa rádo-

ve pohybujú od  $10^{-2}$  do  $10^{+1}$ , pretože sa pri výpočte vykonáva zaokružovanie viackrát.

Metodická presnosť je presnosť pridržovania sa matematických a organizačných príkazov a okrem zručnosti osoby robiacej prepočtu závisí aj od náhodných chýb, omylov a vonkajších, ako aj vnútorných rušivých psychických vplyvov. Chyby tohto druhu môžu spôsobiť omyl ľubovoľného rádu a kontrola chýb je často ťažká. Ich odstránenie zväčša závisí od náhody alebo kontroly inou osobou.

Pri použití samočinného počítača sa spomenuté chyby nevyskytujú. Samočinný počítač môže pracovať s 9 až 18 platnými dekadickými miestami. Metodická presnosť je prakticky 100 %-ná a žiaden z rušivých vplyvov vymenovaných pri manuálnych metódach neprichádza do úvahy.

### Rýchlosť prepočtov

Rýchlosť manuálneho pamäťového prepočtu obmedzuje niekoľko faktorov: schopnosti počítajúcej osoby, stupeň jej zacvičenia, množstvo úkonov pri prepočte, rýchlosť počtárskych pomôcok (logaritmické pravítko, kalkulačný stroj), vonkajšie a vnútorné psychické vplyvy (čas, ktorý uplynul od začiatku počítania, únava, krátkodobé a dlhodobé prerušenie procesu prepočtu a pod.). Kompletný manuálny prepočet sa ani pri ideálnom stave nedá realizovať v kratšom čase, ako sú násobky hodín.

Prepočet samočinným počítačom nezávisí od subjektívnych vplyvov, rýchlosť prepočtu jednotky kompletného výpočtu sa nemení s časom a pohybuje sa v oblasti násobku sekúnd.

### Nákladnosť prepočtov

Porovnanie zidealizovaného manuálneho prepočtu so skutočným prepočtom na samočinnom počítači ODRA 1013 a MINSK 22 je v tabuľke I. Náklady na dvoch pracovníkov pri manuálnom prepočte sú 0,01 Kčs/s. Náklady na samočinný prepočet sú 0,11 Kčs/s. Po porovnaní s časom potrebným na jednotlivé prepočty sa uká-  
 žu značné prednosti samočinných prepočtov.

Tab. I

*Porovnanie manuálneho a samočinného prepočtu z hľadiska časovej a finančnej efektívnosti  
 A comparison of the effectivity of manual and computerised calculations*

Metódy	Čas potrebný na jednotku kompletného ručného prepočtu (s) *	Náklady na jednotku kompletného ručného prepočtu (Kčs)	Čas potrebný na jednotku kompletného prepočtu (s) (výpočet + tlač)		Náklady na jednotku kompletného prepočtu (Kčs)	
			ODRA 1013	MINSK 22	ODRA 1013	MINSK 22
Barth	36 000	360	105,00	1,50	11,55	0,30
CIPW	18 000	180	50,00	0,80	5,50	0,16
Niggli	27 000	270	140,00	2,00	15,40	0,40
Köhler-Raaz	12 000	120	60,00	1,00	6,60	0,20
Rittman-Wolff	15 000	150	50,00	0,80	5,50	0,16
Zavarickij	18 000	180	60,00	1,00	6,60	0,20

\* S kontrolou výsledkov

### Rozbor rozdielov v metodike prepočtov jednotlivých systémov

Pri spracúvaní podkladov na prípravu programov sa zistilo, že návody na prepočty sa u rozličných autorov odlišujú. Niekedy ide o snahu zlepšiť metodiku, inokedy o nepresný matematický zápis. Opis metodiky je často neúplný a nejednoznačný. Pre vlastné programy sa vybrali varianty, ktoré umožňujú najkomplexnejšie zhodnotenie. Nezrovnalosti zistené pri analýze jednotlivých systémov a príprave ich programov možno zhrnúť do nasledujúcich bodov:

1) Rozdiely v používaných kysličníkoch. Rozliční autori volia na prepočet rozličné kysličníky, čo sťažuje spresnenie a štandardizáciu prepočtov. Molekulové váhy kysličníkov sa rozlične zaokrúhľujú (na celé číslo alebo na jedno desiatinné miesto), čo spôsobuje ďalšiu nepresnosť a sťažuje porovnávanie výsledkov.

2) Pri hodnotení analýz jednotliví autori používajú rozličné tolerancie presnosti chemickej analýzy. Na základe našich skúseností možno tvrdiť, že sa v petrochemii akceptujú chemické analýzy, pri ktorých sa súčet váhových percent kysličníkov pohybuje od 89 – 105 % a maximálna prípustná tolerancia je 99 – 101 %.

3) Rozdiely v návodoch na prepočty:

### a. Barthova metóda

Pri výpočte hodnôt Q, Fl, Px pre 3. typ horniny je definícia  $\Delta$  v práci T. F. W. BARTHA (1955) nesprávna z matematického hľadiska

$$\Delta = \text{Fe}^{+++} + [\text{Al}^{+++} - ((\text{Ca}_1 + \text{Na} + \text{K}) + \text{Ca}')] ]$$

namiesto

$$\Delta = (\text{Al}^{+++} + \text{Fe}^{+++}) - (\text{Ca}_1 + \text{Na} + \text{K})$$

Pre niektoré horniny je prepočet nesprávny z hľadiska vytvorených minerálov (O. LARSEN, H. SORSEN 1960). Návrh na odstránenie tejto chyby predpokladá konzultácie výsledkov modálnej analýzy.

### b. CIPW metóda

A. JOHANNSON (1939) vo svojej práci neberie do výpočtu  $\text{CO}_2$  a neuvádza výpočet  $d_i$ ,  $h_y$ ,  $o_l$  pomocou ich zložiek ( $d_i = w_o' + e_n' + f_s'$ ;  $h_y = e_n'' + f_s''$ ;  $o_l = f_o' + f_a'$ ).

K. S. JOHNSON (1962) uvádza pre prepočet analýzy kontrolu prítomnosti hauyru, kankrinitu, primárneho a sekundárneho kalcitu. Tento doplnok sme zahrnuli do nášho programu.

Ch. P. THORNTON a D. D. McINTYRE (1958) obmedzujú vstupné údaje na  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  a  $\text{P}_2\text{O}_5$ . V prípade nenасыtených hornín robí súčasný prepočet albitu na albit + nefelín a hypersténu na hyperstén + olivín. Tým sa chce priblížiť skutočnému modálnemu zloženiu hornín. Uvedená modifikácia vylučuje výpočet normatívneho ortoklasu a albitu v horninách bez kremeňa alebo nefelínu. Ďalej výpočet kaliofylitu robí pred výpočtom Ca-ortosilikátu.

### c. Köhler – Raazova metóda

Prepočet podľa tejto metodiky sme z nedostatku iných opisov prebrali od autora (1951) aj napriek tomu, že niektoré jeho definície sú nejednoznačné.

### d. Niggliho metóda

C. BURRI (1950) uvádza pre výpočet  $L'$ ,  $M'$ ,  $Q'$  odlišné vzťahy ako Zavarickij: Burri:

Zavarickij:

a)  $\text{al} < \text{alk}$

$$L' = 6 \text{ al}$$

$$L' = 6 \text{ al}$$

$$M' = 3(\text{alk} - \text{al}) + 3/2(\text{fm} + \text{c}) + \text{ti} + 7/2 \text{ p}$$

$$M' = 3(\text{alk} - \text{al}) + 3/2(\text{fm} + \text{c})$$

$$Q' = \text{si} - [100 - 1/2(\text{fm} + \text{c} - 3\text{p})]$$

$$Q' = \text{si} - [100 - 1/2(\text{fm} + \text{c})]$$

b)  $\text{al} \leq \text{alk} + \text{c}$

$$L' = 3(\text{al} + \text{alk})$$

$$L' = 3(\text{al} + \text{alk})$$

$$M' = 3(50 - \text{al}) + 1/2 \text{ p} + \text{ti}$$

$$M' = 3(50 - \text{al})$$

$$Q' = \text{si} - (50 + 2 \text{ alk} - \text{al} - 3/2 \text{ p})$$

$$Q' = \text{si} - (50 + 2 \text{ alk} - \text{al})$$

c)  $(\text{alk} + \text{c}) < \text{al} < (\text{alk} + 2\text{c} + 2 \text{ fm})$

$$L' = 3(2 \text{ alk} + \text{c} - 3\text{p})$$

$$L' = 3(\text{alk} + \text{c})$$

$$M' = 150 - 3(\text{c} + \text{alk}) + 19/2 + \text{ti}$$

$$M' = 3[50 - (\text{c} + \text{alk})]$$

$$Q' = \text{si} - [150 + 2 \text{ alk} - \text{al} - 3/2 \text{ p}]$$

$$Q' = \text{si} - (50 + 2 \text{ alk} - \text{al})$$

Podobné rozdiely sú aj pri výpočte  $\pi$ ,  $\mu$ ,  $\gamma$ .

Pri zostavovaní programu sme sa pridržovali Burriho definícií.

D. JUNG a H. SCHULZ (1965) uvádza pre  $\text{FeO} = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , namiesto  $\text{FeO} = \text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### e. Wolffova metóda

Vo svojej práci F. WOLFF (1951) zanedbáva malé množstvo Cl a F. Ďalej zlučuje  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3$  a počíta  $S = \text{SiO}_2 + \text{TiO} + \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ . Ako výstupné parametre uvádza Q, L, M, A, C,  $\text{K}_2\text{O}$ , T.

B. HEJTMAN (1956) vo svojej práci pridružuje  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  k  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , čiže  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , k  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pripočítava prvky vzácnych zemín.

A. JOHANNSON (1939) do hodnoty S zahrňuje aj Cl;  $S = \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Cl}$ . Ďalej zanedbáva F, S, BaO, SrO. Počíta údaje: Q, L, M, A, C,  $\text{K}_2\text{O}$ , MgO, C', Fe'', Mt, T.

#### f. Zavarického metóda

Pri programovaní tejto metódy sme zistili určité rozdiely medzi údajmi A. N. Zavarického (1955) a B. Hejtmana (1956), napr.:  $\text{Al}_2\text{O}_3' = \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{CaO}$ , namiesto  $\text{Al}_2\text{O}_3' = \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + \text{CaO}$ ;  $\bar{C} = 2 \cdot (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ , namiesto  $\bar{C} = 2(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ . Pre náš program sme použili Zavarického údaje.

#### g. Rittmanova metóda

Z tejto metódy sme do programu zahrnuli výpočet charakteristík: al, alk, fm, k, an, ca'', pričom sme sa pridržiavali autorovej publikácie z roku 1956.

### Realizácia programov

Realizácia programov sa mení podľa veľkosti počítača a podľa súpravy jeho periférneho nariadenia. V prvej etape sa ladenie a výpočet programov robili na počítači ODRA 1013 a neskôr na počítači MINSK 22. Programy sú zaznamenané na magnetickej, vstupné informácie na diernej páske.

*Molekulové váhy kyslíčnikov používaných na samočinný výpočet*  
*The molecular weight of oxides used for computing*

Tab. II

Kyslíčnik	Molekulová váha	Kyslíčnik	Molekulová váha
$\text{SiO}_2$	60,060	FeO	71,840
$\text{Al}_2\text{O}_3$	101,940	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	152,020
$\text{ZrO}_2$	123,220	$\text{TiO}_2$	79,900
$\text{K}_2\text{O}$	94,192	$\text{P}_2\text{O}_5$	141,960
$\text{Na}_2\text{O}$	61,994	F	19,000
CaO	54,080	NiO	74,690
Cl	35,457	MnO	70,930
$\text{SO}_3$	80,060	MgO	40,320
S	32,060	BaO	153,360
$\text{CO}_2$	44,010	SrO	103,630
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	159,680	$\text{H}_2\text{O}$	18,016

Poradie zápisu vstupných informácií pre jednu analýzu má tvar  
 272/69x = x61 . 19x16 . 94x0 . xxx3 . 89x4 . 08x4 . 79x0 . xxx0 . xxx0 . xxx0 . xx  
 1 . 96x3 . 29x0 . 24xx . 42x0 . xxx0 . xxx . 08x2 . 92x0 . xxx . 38xx . 12xx  
 0xx0xx0xx0xx0,

kde na začiatku je uvedené číslo analýzy (6 miest) a znakom "x" sú označené odklepy. Posledných päť znakov v uvedenej analýze značí neprítomnosť hauynu, kankrinitu, kalcitu — primárneho a sekundárneho. Ich prítomnosť sa diekuje znakom 1. Poradie kyslíčnikov a ich molekulové váhy používané vo výpočtoch sú zahrnuté v tabuľke II.

Opis vlastného výpočtu pre každú metódu je zřejmý z práce A. KOTULJAKOVÁ – G. M. TIMČÁK (1970), TIMČÁK et al. 1971 a A. KOTULJAKOVÁ (1972).

### Použitie samočinných počítačov na vytvorenie semiautomatického systému na miesto-špecifickú chemickú, modálnu a štruktúrnú analýzu

Keď sme pristupovali k spracovaniu Streckeisenovej klasifikačnej metódy, zistili sme, že je nevyhnutné vytvoriť najprv prístrojovú jednotku, ktorá by bola schopná uskutočňovať veľké množstvo *modálnych* a ďalších analýz čo najväčšou relatívnou rýchlosťou a so štatistickou presnosťou.

Náročnosť manuálnych metód modálnej analýzy obyčajne vedie k tomu, že sa uzávery o modálnom zložení hornín vyvodzujú z nedostatočného počtu pozorovaní (F. CHAYES 1954). Tento fakt je pozorovateľný bez ohľadu na metodiku modálnej analýzy (bodová, priamková či plošná).

Pri Streckeisenovej klasifikácii je teoreticky potrebné robiť modálnu analýzu až 30 zložiek (tab. III). Je preto zřejmé, že pri automatizácii tohto procesu bude veľmi dôležitá rozlišovacia schopnosť použitého systému.

Tab. III

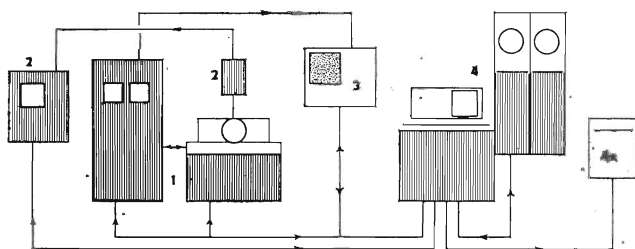
*Minerály a skupiny minerálov, s ktorými sa pracuje v Streckeisenovej klasifikácii*  
*Minerals and mineral groups considered in Streckeisen's classification*

Symbol	Názov minerálov
Q	kremeň (a jeho modifikácie)
A	alkalické živce (ortoklas, mikroklin, pertit, anortoklas, albit An 00-05)
P	plagioklas An 05-100, skapolit
F	foidy (leucit, pseudoleucit, nefelín, sodalit, nosean, hauyn, analcín, kankrinit atď.)
M	mafické minerály (zirkón, apatit, titanit atď.), epidot, zoizit, granáty, melility, monticelit, primárne karbonáty atď.

Dnes tento problém možno riešiť zhruba dvoma spôsobmi: použitím *samočinných analyzátorov obrazu* alebo jedného z prístrojov typu *mikrosondy* (napr. elektrónovej alebo iónovej). Prvý typ prístroja na analýzu horninových zložiek často nedostačuje svojou rozlišovacou schopnosťou v dôsledku optických vlastností horninotvorných minerálov. Druhý typ prístroja je na prácu tohto druhu vhodnejší, je však o niečo pomalší. Prístroje tohto druhu sa obyčajne nedodávajú v samočinnom variante. Ich výhody však plne opodstatňujú ich napojenie na riadiaci samočinný počítač.

Pretože mikrosondy majú možnosť realizovať tak bodovú, priamkovú, ako ja plošnú analýzu a pretože nimi možno rozlišovať minerály na základe ich chemického





zloženia, súčasne s modálnou analýzou možno robiť zrnitosťnú analýzu, analýzu zmien v chemizme minerálov, ako aj analýzu niektorých štruktúrnych parametrov.

Bloková schéma navrhnutého komplexného zariadenia je zobrazená na obr. 2. Jednoduchšie zariadenie podobného typu opísal L. B. J. SHAW (1971). Niektoré zo spôsobov modálnej analýzy elektrónovou mikrosondou sú opísané v práci M. P. JONESA (1970) a G. M. TIMČÁKA et al. (1971).

Navrhnutý prístroj sa skladá z *klasikkej mikrosondy* (elektrónovej, s parametrami vyhovujúcimi na účely výskumu nerastných vzoriek), *energetického spektrometra*, *obrazového analyzátora* a *samočinného počítača* malej veľkosti (do 20K). Celý prístroj nie je navrhovaný ako plne automatický, pretože operátor má mať možnosť manuálne voliť a nastaviť základné parametre a optimalizovať priebeh analýzy.

Analýzátor obrazu sa má použiť v prípade, že na vzorke možno urobiť modálnu analýzu (aspoň niektorých minerálov) aj opticky a tiež na rýchlu modálnu analýzu z rtg obrazu plošného rozdelenia prvkov, ktorý je jednou z výstupných informácií mikrosondy. Pretože obrazové analyzátory používajú „hardware“ počítače, sú omnoho rýchlejšie ako riadiaci počítač.

V prípade bodovej alebo priamkovej analýzy, ako aj pri analýze ďalších uvedených parametrov sa signály z mikrosondy a energetického spektrometra postupujú na spracovanie do samočinného počítača. Výstup môže tvoriť tak tlačенý text a obrázky, ako aj graficky vynášané diagramy.

Kompletná modálna analýza jednej horninovej vzorky by sa pri použití tohto zariadenia skrátila na cca 15 minút. V prípade, že sa môže použiť obrazový analyzátor, čas na kompletnú analýzu sa môže skrátiť až o 2/3.

Výsledky modálnej analýzy sa môžu v samočinnom počítači simultánne použiť aj na *klasifikáciu*, takže výstup by pozostával z analytických výsledkov, grafického hodnotenia a výsledku klasifikácie.

Je zaujímavé uviesť v tejto súvislosti niektoré prvky opísané P. LAFFITOM (1968), ktorý charakterizoval horniny v binárnom kóde (tab. V) na základe deskriptorov uvedených v tab. IV.

## Záver

Vhodnosť použiť samočinné počítače v petrochemickej praxi je už dnes nesporná. Po zautomatizovaní existujúcich prepočtov v súčasnosti okrem problematiky modelovania horninotvorných a kryštalizačných procesov zostáva otvoreným problémom genetická a komplexná klasifikácia hornín.

Zatiaľ čo staršie klasifikačné metódy kládli najväčší dôraz na chemizmus hornín (napr. CIPW, Zavarickij), čo nevyhnutne viedlo k idealizácii minerálneho zloženia, najnovšie systémy uprednostňujú modálne zloženie hornín, čo obyčajne spôsobuje idealizáciu chemického zloženia hornín a minerálov. Jednotná genetická klasifikácia

1, 5, 8, 14, 16, 21, 27, 29, 35, 40, 43, 47, 49, 51, 55, 57, 61, 69, 71, 73, 75 — „bity dôležitosti“ označujúce závažnosť následných bodov pre opisovanú horninu

2	Plutonity
3	Vulkanické lávy
4	Pyroklastiká
6	Obsah skla : 0—10 % z celkovej horniny
7	Obsah skla: viac ako 10 % z celkovej horniny
9	Porfyrická štruktúra
10	Hrubozrná štruktúra
11	Jemnozrná štruktúra
12	Aplitická štruktúra
13	Pegmatitická štruktúra
15	Obsah kremeňa väčší ako 10 %
17	Obsah Ca stanovený chemickou analýzou: 0—5 %
18	Obsah Ca stanovený chemickou analýzou: väčší ako 5 %
19	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> O)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> stanovené chemickou analýzou: menšie ako 1
20	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> O)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> stanovené chem. analýzou: väčšie ako 1
22	Farebný index: 0—10
23	Farebný index: 10—40
24	Farebný index: 40—60
25	Farebný index: 60—90
26	Farebný index: 90—100
28	Obsah K-živcov je väčší ako 10 %
30	Hodnota živcového indexu (alk. živce × 100) / (alk. živce + plagioklas)
	0—10
31	10—30
32	40—60
33	60—90
34	90—100
36	Percento An v plagioklase 0—10
37	„ „ „ 10—30
38	„ „ „ 30—50
39	„ „ „ viac ako 50
41	(feldspatoidy × 100)/(živce + feldspatoidy) 70—10
42	„ „ „ „ „ 90—100
44	(leucit × 100)/(leucit + nefelín) 0—40
46	„ „ „ „ 40—60
46	„ „ „ „ 60—100
48	Obsah zeolitov nad 10 %
50	Obsah melilitu nad 10 %
52	Prítomnosť olivínu
53	Prítomnosť forsteritu
54	Prítomnosť fajalitu
56	Vysoký obsah serpentinitu (nad 50 %)
58	(olivín × 100)/(pyroxén + amfibol + olivín) 0—10
59	„ „ „ „ „ 10—90
60	„ „ „ „ „ viac ako 90
62	Prítomnosť augitu alebo diopsidu
63	(ortorombický pyroxén × 100)/(ortorombický pyroxén + monoklinický pyroxén) 0—40
64	40—60
65	viac ako 60
66	Prítomnosť amfibolu obyčajného
67	Prítomnosť alkalického amfibolu
68	Prítomnosť alkalického pyroxénu
70	Obsah kalcitu väčší ako 50 %
72	[chlorit × 100]/[farebné minerály] viac ako 50
74	Obsah epidotu vyšší ako 10 %
75	Prítomnosť biolitu
77	Prítomnosť flogopitu
78	Prítomnosť muskovitu

Poznámka: Pozitívna odpoveď na jednotlivé otázky sa kóduje znakom 1, negatívna znakom 0.

vyvrelých hornín dnes ešte nie je vytvorená (A. STRECKEISEN 1967, E. SZÁDECZKÝ – KARDOSS 1960).

Možnosť použiť samočinné počítače, ako aj nové analytické prístroje dáva predpoklady na vytvorenie komplexného klasifikačného systému, ktorý by okrem údajov bežnej chemickej analýzy, modálnej analýzy a štruktúrnych údajov bral do úvahy aj genetické hľadiská.

Tab. V

Príklady popisu hornín Laffitte - Capitantovými deskriptormi  
Rock description examples using the Laffitte - Capitant descriptors

A n o r t o z i t	110010010100010101011100001011000010001100100010101000100000010100001010100000
Z e u k o t e f r i t	101010011000010101011010001011000010001110000010101000100000111000001010101000
A l k a l i c k ý r y o l i t	101011011000011110011100001110000110100100100010101000100000100000001010101100
A p l i t	110010010001011110011100001110000111000100100010101000100000000000001010100000
P e g m a t i t	110010010000111110011100001110000111000100100010101000100000100000001010101001
A l k a l i c k ý g r a n i t	110010010100011110010010001110000110000100100010101000100000000000101010100000
A l k a l i c k ý m i k r o g r a n i t	110010010010011110010010001110000110000100100010101000100000000000101010100000
S k u p i n a r y o l i t - a p l i t - p e g m a t i t - a l k . g r a n i t - - a l k . m i k r o g r a n i t	011001001111111110010110000101100100100010101000100000000000101010100101

## LITERATÚRA

- BARTH, T. F. W. 1955: Presentation of Rock Analyses. The Jour. of Geol., Vol. 63, July 1955, No 4, p. 248.
- BURRI, C. 1959: Petrochemische Berechnungsmethoden auf äquivalenter Grundlage. Birkhäuser Verlag, Basel.
- CHAYES, F. 1954: Petrographical modal analysis, J. Wiley and Son, N. York.
- FOYIADI, E. E. 1970 (red): Geologia i matematika, Nauka, Novosibirsk.
- HARBAUGH, J. W. — BOHNAM-CARTER, G. 1970: Computer simulation in geology, J. Wiley, N. York.
- HEJTMAN, B. 1956: Všeobecná petrografie vyvrelých hornín. NČSAV, Praha.
- JOHANNSON, A. 1939: A descriptive petrography of the igneous rocks. Vol. 1, Univ. of Chicago Press.
- JOHNSON, K. S. 1962: CIPW flow chart; Okla. Geolog. Notes. Vol. 22, No 6, p. 194.
- JONES, M. P. — GAVRILOVIČ, J. 1970: Automatic quantitative mineralogy in mineral technology. Rudy, Vol. 18, May, No 5, pp. 187—196.
- JONES, M. P. 1970: Použitie samočinných zariadení pri kvantitatívnom mineralogickom a petrografickom výskume. Mineralia slov., 2, 6, s. 133—142.
- JUNG, D. — SCHULZ, H. 1965: Beschreibung von Algol-Programmen zur Berechnung der Niggli-Werte und der C. I. P. W.-Norm. N. J. f. Mineralogie, Abh. 103, 3, S. 256.

- KOTULJAKOVÁ, A. — TIMČÁK, G. M. 1970: Computer programs for petrochemical norm calculation. *Mineralia slov.*, 2, 5, s. 51—62
- KOTULJAKOVÁ, A. 1972: Manuskript, 15 s.
- KÖHLER, A. — RAAZ, F. 1951: Über eine neue Berechnung und graphische Darstellung von Gesteinsanalysen. *N. J. Miner. Monatshefte*, S. 247—263.
- LAFFITTE, P. 1968: La codification sémantique en informatique géologique. *Annales des Mines, Dec.*, pp. 75—83.
- LARSEN, O. — SORSEN, H. 1960: Principles of classification and norm calc. of met. rocks. *The Jour. of Geol.*, Vol. 68, Nov., No 6, p. 681.
- RITTMAN, A. 1956: Nomenclature of volcanic rocks. *Bull. of Volc., Ser. II., Tome XII.*
- SHAW, L. B. J. 1971: Personal communication.
- STRECKEISEN, A. 1967: Classification and nomenclature of igneous rocks. *N. Jb. Miner. Abh.* Vol. 107, No 2—3, pp. 144—240.
- SZÁDECZKY—KARDOSS, E. 1960: A genetical system of igneous rocks. *Proc. 21. Int. Geol. Congr. Norway*, Pt. 13, pp. 260—274.
- THORNTON, CH. P. — MC INTIRE, D. D. 1958: Modified CIPW norm calculation and its programming on a digital computer. *Geol. Soc. Am. Bull.* 69, p. 1652.
- TIMČÁK, G. M., ET AL. 1971: Výskum možnosti petrochemických výpočtov samočinným počítačom ODRÁ 1013. Manuscript, LVNS, BF VŠT Košice, s. 1—99.
- WASHINGTON, H. S. 1917: Chemical analyses of igneous rocks... *U. S. Geol. Survey, Prof. Pap.* 99, Washington.
- VON WOLF, F. 1951: *Gesteinskunde — Die Eruptivgesteine.* R. A. Lang Verlag, Pössneck.
- ZAVARICKIJ, A. N. 1955: Úvod do petrochémie vyvrelých hornín. SVTL, Bratislava.

## Mezivědní základna výpočtů zásob nerostných surovin

VÁCLAV NĚMEC\*

### An interscientific basis for computing ore reserves

For a long period, only a purely geometrical or statistical approach has been used for this calculation and the computation had a formal and static character. A multidisciplinary approach is urgently needed; geometry, geostatistics, computing as well as geology, mining engineering and economics have, however, to contribute to the new ore reserve calculation theory. As the geological informations used for the final evaluation reflect a range of distinct geological processes with different intensity, it is necessary to filter and classify the original data accordingly. The presently used mathematical methods presume a certain degree of uniformity of the geological variables, which is, however, often misleading. From economic reasons it is also necessary to use a dynamic evaluation method enabling the optimisation of exploitation. Finally suitable computer processed evaluation examples are given.

V minulosti bývaly výpočty zásob nerostných surovin často zúžený na jednoduchou geometrizaci ložiskového tělesa, přičemž obsahy užitkových i škodlivých komponentů se propočítávaly podle formální příslušnosti jednotlivých vzorků k vytvořeným blokům zásob. Později se začalo více používat metod matematické statistiky. Narůstající objemy numerických operací vedly postupně také k modernější výpočetní technice.

V současné době využívá se — především při vyhodnocování rozsáhlých ložisek — samočinných počítačů takřka se samozřejmostí a začínají se také uplatňovat snahy o vystižení specifických problémů spojených s prostorovou závislostí některých zkoumaných jevů a se zákonitostmi geologických procesů, které determinují každé zkoumané ložisko.

Účelem tohoto příspěvku je poukázat na nezbytnost rozvíjet výpočty zásob nerostných surovin na široké interdisciplinární základně s přednostním respektováním geologických zákonitostí a přitom se také pokusit o formulaci některých hlavních tendencí, jež se v budoucnu uplatní při systematickém zvyšování metodické i technické úrovně výpočtů zásob.

### Komplexní základy výpočtů zásob nerostných surovin

Výpočty zásob nerostných surovin svým charakterem patří do užití matematiky v nejširším smyslu, ať již jde o základní numerické operace vedoucí k výslednému

\* RNDr. Václav Němec, Geindustria, U průhonu 32, 170 04 Praha 7

vyčíslení množství i jakosti zásob, nebo o geometrizaci ložiska (vnější tvar i vnitřní struktura). S užitou matematikou souvisí také výpočetní technika (pokud máme na mysli vlastní řešení zadaných úkolů včetně sestavování programů pro samočinné počítače). Avšak funkční příslušnost výpočtů zásob zdaleka není jednoznačná.

Celá konstrukce výpočtu má se co nejtěsněji opírat o řešení geologické problematiky ložiska, takže bychom mohli výpočty zásob chápat jako podobor užitě geologie. V četných případech je nutno o výpočtu promítnout různé kvalitativní charakteristiky; zpracování vstupních dat i celkové výsledky závisí na chemicko-technologickém hodnocení, jež může dokonce převáhy nad přístupem čistě geologickým. Nezanedbatelným faktorem jsou rovněž báňská hlediska, která v mnoha případech limitují praktickou využitelnost zásob a mohou tak výrazně ovlivnit geometrizaci ložiska. Dalším oborem dotýkajícím se výpočtů je ekonomika; mohli bychom sem zařadit nepřímo též vliv různých faktorů politicko-sociálních geografických a jiných, které lze vesměs převádět na ekonomické stimuly rozhodující o využitelnosti zásob. Od ekonomického hodnocení ložiska je třeba odlišit ekonomiku samotného výpočtu zásob; určitými složitými metodami výpočtu lze dojít k přesnějším výsledkům, avšak náklady na takovýto výpočet mohou být zcela neúměrné požadovanému účelu výpočtu a předpokládanému využití ložiskové substance.

Výsledky výpočtu mají tedy být zhuštěnými informacemi, založenými na hlubokých znalostech geologické, chemicko-technologické, báňské i ekonomické problematiky.

### **Uplatnění geologické specifčnosti při výpočtech zásob**

Praktické zkušenosti nám ukazují, že výpočty zásob by měly být co nejužěji svázány s řešením geologické problematiky na každém ložisku. Další obory doplňují základní geologickou koncepci novými hledisky, ale převážně musejí odvozovat řešení svých problémů z geologického vyhodnocení. Složitost geologické struktury a prostorové rozmístění užitkových i škodlivých složek ovlivňuje také vlastní matematickou formulaci výpočtu. Je zapotřebí zaměřit se právě na hledání algoritmů, jež by co nejuplněji vystihovaly působení všech geologických procesů, které vedly k vytvoření ložiska.

Jestliže se v současném bádání v matematické geologii věnuje hodně pozornosti tzv. nahodilostní složce kvantitativních geologických dat, podle autorova názoru se tato složka bude postupně rozplývat v podíly vázané zákonitostmi nejrůznějších geologických procesů, jež budeme schopni filtrovat a samostatně řešit. Bude se tu zřejmě prolínat řada modelů, jejichž syntéza dá potřebnou opěrnou konstrukcí vlastního výpočtu zásob.

Na podkladě několikaletých zkušeností s prostorovým modelováním ložisek vápenců a cementářských surovin (V. NĚMEC 1971a, b) řeší se v Geindustrii, n. p., Praha, možnost výpočtu zásob skladbou nezávislých modelů. Základní model ložiska, který odpovídá původní sedimentaci, se spojuje se samostatným modelem zkrasování v tzv. miniblocích, jejichž slučování v dosud obvyklé mikrobloky a vyšší jednotky (makro- a megabloky) bude maximálně automatizováno v úzké vazbě s optimalizací báňského řešení exploatace ložiska. Model zkrasování bude možno imputovat do celkového prostorového modelu několika metodickými postupy, z nichž jeden bude dále vyvíjen jako model tektonický.

Při matematickém modelování ložisek vychází se zatím často z předpokladů

homogenity ložiska nebo plynulých změn (kontinuálního prostředí) mezi průzkumnými díly, v nichž je ověřena existence, intenzita i kvalita ložiska. Autorovy poznatky ze studia pravidelnosti geologických struktur (V. NĚMEC 1970a, b) vedou k názoru, že mnohé geologické proměnné veličiny mají typicky diskontinuální prostorový vývoj, ovlivněný predisponovanou tendencí krustálních bloků (počínaje kontinenty) k rozpadu v ekvidistantních sítích diskontinuálních ploch, jejichž vzájemné vzdálenosti lze odvodit pro různé řády podle vzorce

$$y^x = 2^{-x} D,$$

kde  $x$  = řád struktury,

$y$  = ekvidistance v příslušném řádu,

$D$  = původní konstanta (průměr Země).

Budíž upozorněno, že odvozené ekvidistance platí v různých směrech a že změnou hodnoty  $D$  na průměr Měsíce dojdeme k dobře použitelným ekvidistancím na lunárním povrchu. Myšlenkami pravidelnosti zabývalo se mnoho autorů již od poloviny 19. století, v poslední době s empirickými ekvidistancemi systematicky pracuje zvláště J. Kutina.

### Tendence dalšího vývoje výpočtů zásob

1. Hlavní nápor výzkumu i praktických aplikací měl by směřovat k matematickému modelování geologických procesů, jež souvisejí se vznikem ložisek nerostných surovin; problematika se sice překrývá s geologickým výzkumem, který se nepochybně bude zabývat obdobnými úkoly, avšak při výpočtech zásob má toto modelování některé nezanedbatelné zvláštnosti, dané především zvýšenou hustotou informací a neporovnatelně vyššími požadavky na spolehlivost výsledků. Prostorová závislost sledovaných proměnných veličin s velmi častým diskontinuálním prostorovým rozšířením vyžaduje obezřetnost při používání klasických matematicko-statistických metod a vede k hledání vhodných algoritmů pro filtraci dat ve shodě s determinujícími geologickými procesy.

2. Matematický model ložiska daný např. jako syntéza modelů dílčích geologických procesů neměl by být pokládán za konečný produkt výpočtu zásob, nýbrž by se měl stát základem řešení optimální využitelnosti ložiska. V této problematice mohou se také uplatnit některé matematické metody dosud úspěšně používané v ekonomii (lineární a dynamické programování, teorie front, operační výzkum apod.). Patří sem také vědecky podložená objektivní tvorba zvláštních kondic pro jednotlivá ložiska, umožněná především alternativními výsledky vlastního výpočtu.

3. Samostatným okruhem problémů, jimiž se v nejbližší budoucnosti musíme zabývat, je úsilí o racionalizaci vyhodnocovací činnosti, zaměřené na zjednodušení fyzické práce spojené s výpočty zásob i se sestavením celé závěrečné zprávy. V podstatě jde o zajištění účelného a jednotného systému zpracování informací, jehož by bylo využito až k případné automatizované tvorbě celých závěrečných zpráv.

Zatímco tendence sub 1 a 2 se sotva projeví jako bezprostřední finanční úspora a jejich přínos musíme hodnotit z hlediska intenzity využití prvotní – většinou velmi nákladné – geologické dokumentace i podstatného zkvalitnění a rozšíření praktické využitelnosti vlastního výpočtu zásob, okruh racionalizačních problémů lze posuzovat především z hlediska úspor nákladů, úspor fyzické i méně kvalifikované práce, v konečných důsledcích také z hlediska všestranné a všesměrné propojitelnosti roku informací v jinak nezávislých systémech různých splupracujících rezortů.

Výpočty zásob nerostných surovin lze tedy dále rozvíjet na široké interdisciplinární základně v souladu s vědeckotechnickým rozvojem i s obecným úsilím lidstva o systematický pokrok.

#### LITERATURA

- NĚMEC, v. 1970a: The law of regular structural pattern: Its applications with special regard to mathematical geology. In: Geostatistics (ed. D. F. Merriam). Plenum Press, N. York — London, pp. 63—78.
- NĚMEC, v. 1970b: Strategie průzkumu se zřetelem na pravidelnost geologických struktur. In: Sborník přednášek sekce Matematické metody v geologii a geofyzice, Hornická Příbram ve vědě a technice, M 12, pp. 1—29.
- NĚMEC, v. 1971a: Space models of inclined limestone deposits. In: Decision-making in the mineral industry, The Can. Inst. of Mining and Metallurgy, Spec. vol. 12, pp. 209—217.
- NĚMEC, v. 1971b: Pět let zkušenosti s prostorovým modelováním ložisek nerostných surovin. In: Sborník přednášek sekce Mat. metody v geologii — Hornická Příbram ve vědě a technice, M 12, p. 1—11.



## Towards computer — processible economic geology data files and their international aspects

JIŘÍ HRUŠKA\*

(2 Tables, 2 Figs)

The establishing of accessible computer-based banks (centres) of geological data involves rules and recommendations on data content, notation and structure. International committee activities (particularly the COGEODATA of the IUGS) are designed to establish general standards for geographical location, coding, metalogenetical provinces, etc. The list of selected economical geological data-files presented in this paper shows that the data will be used primarily as a basis for assessing mineral potential or special mineral deposits and further for developing and testing various geological concepts and theories.

Finally the results of an experiment with computer processible data files from limestone deposits are shortly described.

### Introduction

The application of computer technology for *storage* and the *retrieval* of geological data has increased greatly in the past five years, mostly in mineral and petroleum well data systems and geochemistry. The establishment of accessible computer-based banks (centres) of geological data should involve rules and recommendations on data content, notation and structure. International committee activities — particularly COGEODATA of I. U. G. S. — are designed to establish *general* standards for geographic location, coding, reference numbering, etc. A list of selected economic geological *data files* presented in this paper shows that the data will be used primarily as a basis for assessing mineral potential and even special (individual) mineral deposits; and secondarily for the development and testing of geological and theoretical concepts.

### Computer-based data systems

The functions, which computers and their associated equipments can perform to assist the data-bank (data center) development, do not essentially differ from their functions in a large number of other dataprocessing undertakings: information is stored in the memory media of a computer system, it is rearranged, sorted, transformed, retrieved, it has to be read in, and ultimately read out.

\*RNDr. Jiří Hruška, CSc., Geoindustria, 170 00 Praha 7, U průhonu 32

COMPARISON TABLE OF MAIN SYSTEMS APPLIED TO GEOLOGICAL DATABASES

System parameters		Acronym Country	GIPSY U.S.A.	SAFRAS Canada	SIGMI France	ASTI Czechoslova- kia
1.	Author — origin		University of Oklahoma	P. G. Sutterlin J. D. Plance- ke	Centre D'Inf Géologique Fontainebleau	M. Fendrych ÚVTEI
2.	„Know how“ in Czech		V. Sattran — J. Hruška	J. Hruška	V. Sattran J. Hruška	M. Fendrych
3.	Original information		J. Calkins US GS	P. G. Sutterlin UWO London	M. Kremer- -Mme Le- sage EM	M. Fendrych LPS VUT Brno
4.	Estimated users		30	30	3	12
5.	Programming language		Assembler	COBOL	COBOL	ALGOL Genius
6.	Macroinstructions		yes	partly	partly	yes(Dirigent)
7.	Minimum memory ext.		128 K	128 K	64 K	32 K
8.	External memory dev.		MD (MT)	MD; MT	MD (MT)	MT (MD)
9.	Type of computer used		IBM 360 mod. 40—85	IBM 360 mod. 40—85	IBM 360 mod. 40—50	Datasaab 21 Tesla 200
10.	Input data		PC; MT	PC; MT	PC	PT; PC
11.	Identifiers of data items		yes (labels)	yes	no	no
12.	Maximum characters pro data item		999	?	256	66
13.	Maximum data items pro 1 record		?	?	no limit	150
14.	Maximum characters pro 1 record		32 768	no limit	4 040	2 400
15.	Output-formatting		optional (free)	free (optional)	lim. optional	optional (free)
16.	Updating		batch or teleprocess	batch or teleprocess	batch	batch

Problems in program transferability, file format compatibility, and consistency of practice in information content representation hinder the work of one data center being transferred for effective use by other data centers. The growing *cost* of program design and implementation relative to hardware, emphasizes the importance of being able to share that work among centers.

The fundamental computer system problem of data storage and retrieval is file organization and maintenance. Most large scale data and information files, are maintained on magnetic tape: the organization is simple — a serial sequence of records maintained in some order determined by the sorting order of one of the fields of the record, or perhaps in the order of posting in the file. Direct access storage technology — typical of the third generation computers — permits more variety in file organization for adoption to the content and uses of the files. But this has proved too expensive for use in massive files in this country.

Table 1 illustrates various characteristic of computer systems applied to geological data files in Czechoslovakia, France, Canada and in the U. S. A. Most of the described systems do not seem to be comparable since they have not yet been routinely implemented.

## Geological data files

A geological data file may conventionally be defined as a *collection* of measurements and observations made on a series of geological objects of uniform kind. Data files form the basis of practically all geological works. The most difficult problem pertains to the methodology of building up consistent data files (structure of data and data recording).

Experience has shown that the building of voluminous geological data files brings difficulties which could hardly have been foreseen at the start.

Among the tasks of COGEODATA (see below) is the creation and updating of an *international* index of geological data. Last year A. HUBAUX (1971) compiled the first review of geological datafiles resulting from an international inquiry organized by COGEODATA. The author in co-operation with the Working group on economic geology led by P. LAFFITTE (1970) prepared another table-review of which an essential part is attached to this contribution (Table 2).

In geosciences, computer-based systems have been used to store a wide variety of data types, but major applications have been restricted primarily to *petroleum well* data, *ore deposit* data and *geochemical* data. Other fields in which significant files have been developed include mineral and fuel deposits, petrology, geological field mapping, underground water resources, engineering geology information and geophysics.

One of the most comprehensive data centers of geological data files is the Petroleum Information Corp. (P. I. C.) Denver, Colo. In the USA and Canada about 2,200,000 wells have been drilled in the search for oil and gas, and of these about 700,000 have been documented in 12 computer-based systems. The geological data recorded in these systems are limited particularly to the *identification of location* and the *elevation* of various stratigraphic units.

### Content, notation and structure of geoscience data

Geological data are more difficult to transmit than data from more exact sciences. The main reason for this seems to lie in the mental *habit* inherited from geological traditions, in the well known discrepancy of scale, in the scarcity of precision of some geological measurements and in the *continuity* of most geological objects and concepts.

The first objection raised to geologic dataprocessing is that the computerization of data tends to *restrict* expression: the geologist is forced to write his information into little boxes of punch-card forms and he must use only terms and codes from a standard or approved list. The interface between the machine symbolism and the human language is basically a dictionary look-up process, and the reason why such a scheme can be contemplated is the large peripheral direct access storage devices that can be linked to modern computers. Host of the difficulties at the start are intimately connected with the nature of geological data and information, their machine representation (notation), file content and file structure.

The last five years' experience have proved that the efficiency of computer-processible geoscience data files would be significantly enhanced if the following points were taken into consideration:

Table 2

## LIST OF SELECTED ECONOMIC GEOLOGICAL DATA FILES

No	COUNTRY Organization (system manager)	Title and contents Theme	Purpose	Physical support (computer)	Availability
AUSTRALIA					
1.	Broken Hill, Co. Ltd. MELBOURNE (Vict. 3001) (D. G. Moye)	Ore reserves in Australia & Assay Data	Mineral reso- urces and geochemistry		
		Card System		CDC 3300	Confidential
2.	Wollongong University, Geol. WOLLONGONG (W.U.C.) (A. C. Cook)	Coal Field of New South Wales	Coal stratigra- phy and coal min. res.	IBM 360/50	Partly available
AUSTRIA					
3.	Min. Petr. Institut Univer- sity of VIENNA (H. Wieseneder et al.)	PETRDATA, Petrographic and Ore Sam- ples of Austria	Petrography and metalloge- ny	IBM 360/44	Confidential
CANADA					
4.	Alberta University-Dept. of Geol. EDMONTON (Al- berta) (G. J. Dickie & G. D. Williams)	CRETPET — Cretaceous Oil and Gas Pools in Alberta	Oil and gas	IBM 360/67	Conditionally available
5.	Brit. Columbia Research Counc VANCOUVER (B. C.) (W. J. Sheriff)	Statist. Exam- ination of the Metallic Miner- al Resources of British Colum- bia	Mineral resources	IBM 360/65	Confidential
6.	Dept. of Mines-Geol. Branch TORONTO 182 (Ont.) (S. A. Ferguson)	Source Mineral Deposit Record Mineral (Ontario Mine- ral Deposits)	resources inventory	IBM 360/85	Will be available later
7.	Geol. Survey of Canada OTTAWA 4 (ONT); (S. C. Robinson)	M File (Mine- ral deposits inventory)	Mineral resources inventory	IBM 360/85	Conditionally available
8.	Imperial Oil Ltd., CALGARY (Alberta) (D. L. Stauff)	Well data in Western Cana- da (60.000 wells)	Oil and bore holes descrip- tion	IBM 360/65	Confidential
CZECHOSLOVAKIA					
9.	Geofond Praha PRAHA 1 (J. Hruška)	Limestones' mineral depo- sits of Bohemia	Nonmetallic mineral resources	DATASAAB A 21	Conditionally available
10.	Terplan + Geofond Praha PRAHA 1	Mineral. depo- sits of Czecho- slovakia	Regional plan- ing and envi- ronment	IBM 360/40	Environment
FRANCE					
11.	Centre d'Informatique Géo- logique FONTAINE- BLEAU (V. Sattran)	Fichier métal- logénique et minier sur le Béryllium et le Molybdène	Mineral resources; metalloge- ny	IBM 360/40	Open
12.	L'école des Mines Superi- eure PARIS VI (H. Péllssonier & E. Michel)	Fichier métal- logénique et minier sur le Fuorine	Metallogeny and mineral resources	IBM 360/40	Under way

Table 2 (continuation)

## LIST OF SELECTED ECONOMIC GEOLOGICAL DATA FILES

No.	COUNTRY Organization (system manager)	Title and contents Theme Purpose	Physical support (computer)	Availability
13.	L'ecole des Mines Superieure PARIS (VI) (P. Laffitte)	Ressources mondiales en minerais de fer (World iron ore resources)	Mineral resources- inventory  IBM 360/40	Partly available
14.	Soc. Nat. des Pétroles d'Aquitane PAU (Y. Serre)	Data Base on Oil Wells	Oil and bore holes description  IBM 360/65	Confidential
IVORY COAST				
15.	SODEMI ABIDJAN-COCODY (L. Zanone)	Gisements de la Cote la Ivoire	Mineral resources - inventory  IBM 360/40	Partly available
UNITED KINGDOM				
16.	British Petroleum Ltd. LONDON E. C. 2 (Exploration Staff)	Data Base on Petroleum Ex- ploration, De- velopment and Production	Oil and gas inventory  IBM 360	Confidential
17.	National Coal Board CANNOCK (Staffs.) (Jan Gordon)	Coal Seams of Great Britain	Coal inventory  IBM 360/50	Conditionally available
USA				
18.	Pennsylvania Geologic Sur- vey HARRISBURG (Pa) (D. M. Lapham — N. R. Wagner)	Oil and Gas Wells, Econo- mic Geology of Coal and Shale + Clay Util- isation	Mineral resources inventory  IBM 7040	Partly available
19.	U. S. Bureau of Mines BOWLING GREEN (Ohio) (L. J. Waters jr.)	Crude Oil Ana- lyses, world- resources	Oil inventory  IBM 360/50	Open
20.	U. S. Bureau of Mines SAN FRANCISCO (A. J. Mathias)	BOMIS-Bureau of Mines Infor- mation System	Mineral resour- ces and maps  Burroughs 5500	Partly available
21.	U. S. Geological Survey WASHINGTON D. C. (20242) (J. A. Calkins)	CRIB/Com- puterized Resources In- formation File	mineral resour- ces inventory  IBM 360/65	Open
22.	Petroleum Information Co. DENVER (W. H. Cochrane — J. Forgotson)	Well History, Control System Geological and Engineering, Data on Wells in USA	Oil wells and bore holes' de- scription  IBM 360/40	Confidential
USSR				
23.	VINITI — Governmental Inst. of Scientific & Techn. Inf. MOSCOW (E. E. Zakharov)	AFIPS — Au- tomated ma- ted Informa- tion Retrieval System	mineral resour- ces and metal- logeny  MINSK 32	Under way

A. Content must be meaningful, homogeneous and significant for the specific discipline and/or purpose.

B. Notation must be internally consistent and as efficient as possible for computer processing.

- a) Quantitative data should be recorded as decimal numbers in either integer or real mode
- b) Numeric coding is acceptable only when a small group of specialists will be involved in using the data or when a well defined and widely accepted classification can be applied to the described geological objects; or, in our country if the computer system or the economic conditions limit the amount of storage available or will not permit the use of high level programming languages.
- c) Mnemonic abbreviations should be used for abbreviations which are in common usage in a particular scientific field (e. g. chemical symbols, topographic map-grids etc.) or for terminology derived from a Latin or Greek nomenclature like in paleontology, etc.
- d) Open language should be used when the terminology applies to a local situation or when the meaning of the terminology depends on the context in which it is used.

C. Data file structure must be as simple as feasible. It has become apparent that the process of structuring has an impact on the level of the information structure in a file, the file entropy, the information content of the file and the information potential of the file. These empirical observations can be expressed as follows:

information potential  $p = f(s, o)$  (s - structuring process)

information content  $o = f(s, n)$

information structure  $S = f(s)$

entropy  $E = f'(s)$

D. System design must allow sufficient flexibility to permit file re-structuring (re-arrangement) without major system modification and it must be adaptable enough so that the output can be arranged to the needs of the user and to the needs of statistical, graphic and other standard programs of a geo-data center.

### Data standardization in earth sciences

The essential steps in standardizing geological data records are:

1. to establish content — the minimum factual observations that are necessary for the objective description of each geological entity (mineral deposit, rock exposure, etc.)
2. to establish notation — the descriptive terms and units for recording the descriptions which must be free from subjective input by the observer
3. to establish a method of recording data that will be compatible in a sense of computer usage

Such standards must provide flexibility to enable the geologists to record additional data to meet specific requirements.

The Executive Committee of the International Union of Geological Sciences created a Committee on Storage, Automated Processing and Retrieval of Geological Data (COGEODATA) in 1967. The tasks set for COGEODATA are as follows:

- a) The establishment of factors common to the data recording of most fields in geological sciences: geographic location, mnemonic coding, standard descriptive terminology etc.

- b) The choice of and the working out of formats for a number of machine processible files, for instance: mineral deposits, geochemistry, petroleum geology, bore holes and wells.
- c) An appraisal of the existing systems for storing geological and allied data, and of the use made of the data stored in machine processible form.
- d) An international index of geological data, and a multilingual thesaurus.

Because rocks as characterised by an outcrop (ore body in a mine) comprises a continuum whose characteristics vary from point to point, it is not feasible to record the great volume of facts needed to define the rock at each outcrop. Instead a practice has developed to integrate various observations on the spot and to record the conclusion in the form of „*lithostratigraphic description*„, or „*morphogenetical type*„, etc. Because there is large variance in the training of geologists, reflected by the classifications they use etc., geologists can rarely interpret records made by an other observer. This practice of recording integrated facts in the form of subjective conclusions is true for most other geological fields and is a serious problem in the effective use of computer dataprocessing in geology. For the puprose of recording and transmitting qualitative geological data an approach of „*atomizing geological information*“ provides a necessary step of data-storage. The enormous memory-devices of modern computers and their ability to arrange, process and search the facts they contain, make possible the recording of facts instead of conclusions. In order to take advantage of this, geologists must establish standards for their scientific data. Four aspects of standarization are envisaged in this review:

- A. Standardization of observations and measurements
- B. Standardization of the means for recording and transmitting geological data: units, notation (codes), terminology
- C. Standardization of minimum content for archival and special-thematic computer processible files (for instance geographic location, reference numbering, biblio-references etc.)
- D. Standardization of input formats, of programs for storage and retrieval, and of file structuring.

It is not the aim of this paper to describe in detail the uses of standarized geological data-files. Three recent papers have brought more information: S. C. ROBINSON (1970), C. F. BURK (1971) and a review of J. HRUŠKA — C. F. BURK (1971).

### Communication of geological data

Computer-based systems hold promise of providing a *basis* for national and international communication of large volumes of geological data. Our geologists in Czechoslovakia may use the data- base of the GEOFOND in Prague and Bratislava, which is prepared for computer-based systems. The principal problem to be solved in order to implement such systems is the adoption of standards for geological data storage like in other countries. Archival files required for wide-scale comparison of geological phenomena (such as mineral deposits), for statistical identification of trends and factors, for correlation, for prognostic purposes such as information of national mineral potential (see Figure 1) have had little support. One field that has succeeded in standardization of geological information, including data, is the computer-based indexing. The bibliography of the B. R. G. M. Orléans (Bibliographie des Sciences de la Terre) and of the American Geological Institute (Bibliography and Index of Geology) are possibly the best known indexes. An exchange of large volume of geo-in-

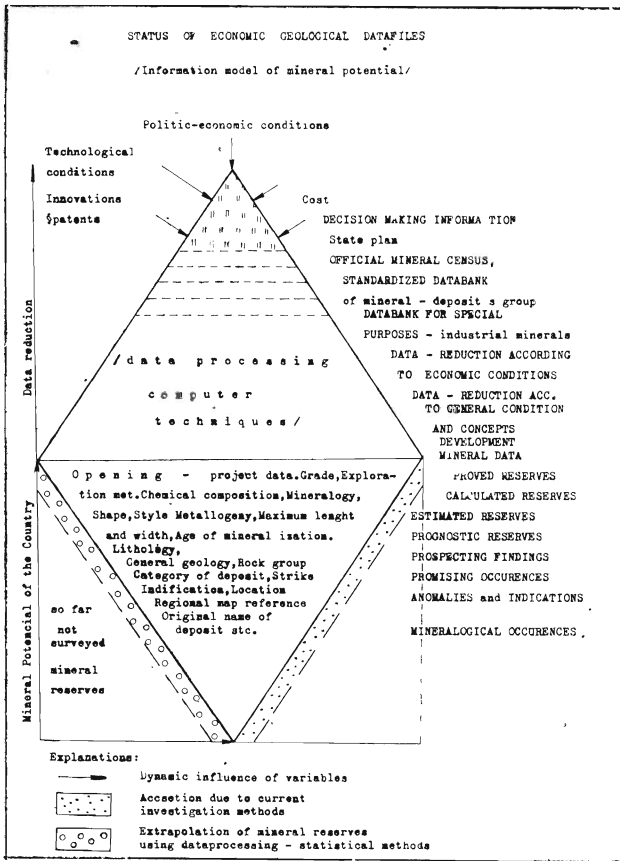


Figure 1

formation on magnetic tapes is hoped to be realised in the near future together with other national information services (in machine-processible form like the GEO-INDEX), branch-files etc. The storage, distribution and the exchange of geological data in computer-processible form on a worldwide scale is under the study of the I.U.G.S. through its COGEO-DATA committee and by the UNESCO through its UNISIST project.

### Application of data systems

Presently, data systems provide organized data presentation of practical or scientific value (including graphic logs, listings of selected „tops,, for specified areas, simple or sophisticated retrievals etc). In accordance with the experience in North America, France and the U. S. S. R.,

- maps and cross sections (graphic techniques)
- statistical tests of hypotheses

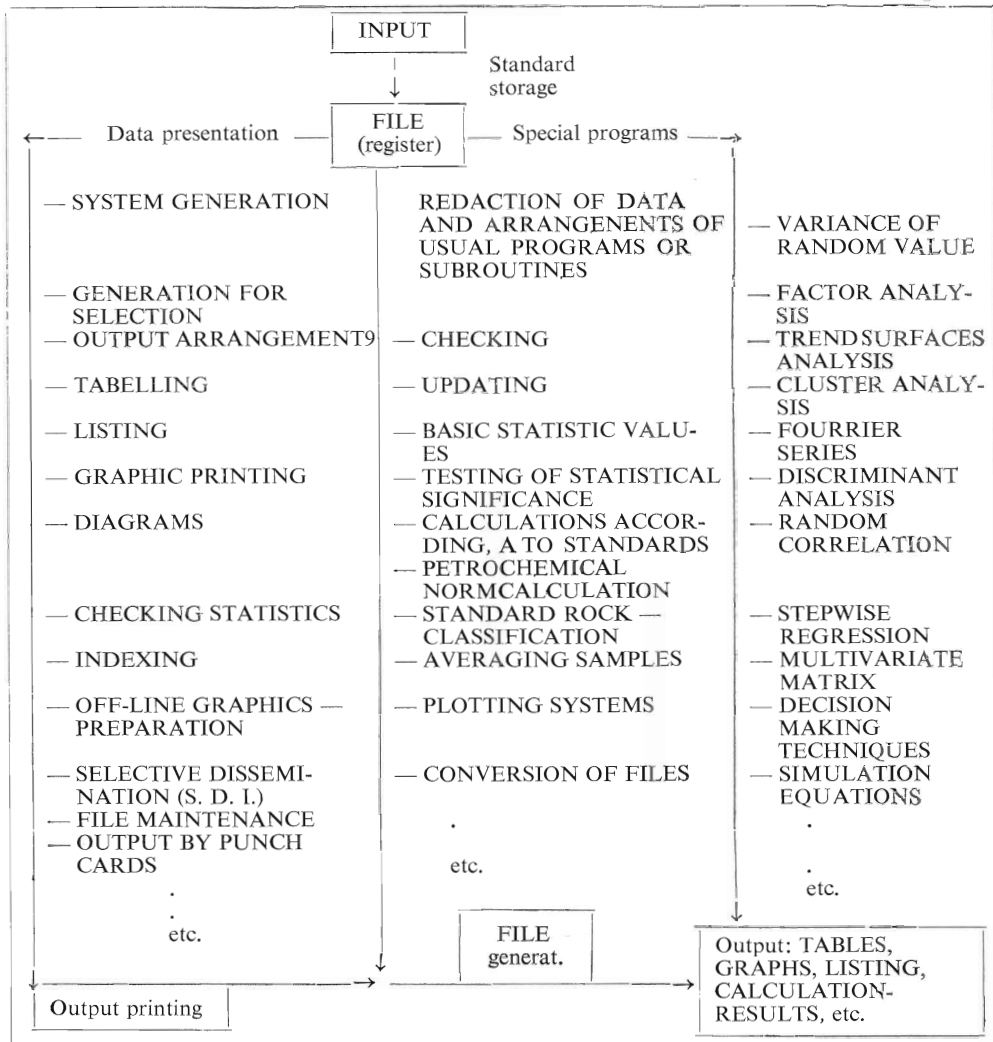
— regression and trend analyses

— reconnaissance geochemical surveys ... etc. can be expected to become available in the near future.

We made a file of the limestone deposits of Bohemia and Moravia and some remarks on this experiment are presented. For the storage, processing and the retrieval of mineral deposit data this ASTI system (Author: M. HENDRYCH of the Technical University, Brno), was developed. Because ASTI programs for sorting, and retrieving are very quick and were successfully tested on the Datasab D 21 computer, we accepted a restriction of the ASTI system concerning the maximum length of a record; 150 data items — maximum length of a record 2400 characters).

The input data containing 291 records are divided into 9 parts (identification and





location — general geology — lithology- structure — chemistry and technology — mineral reserves documentation and discovery — development and exploitation — bibliography).

The first stage — the preparation of data, their reduction from various sources was the most intricate part because our experience with coding and computer-oriented classification modes were rather poor.

First we processed an alphabetical list of all limestone deposits with 9 indexes (regional, lithological, according to reserves and other selected criteria). Later, other retrieval requests were processed too; e. g. all limestone deposits with more than 80.00 % CaCO<sub>3</sub> and less than 10 % MgCO<sub>3</sub> which are located in Moravia and which have more than 5 million tons of calculated reserves, etc.

Certainly, storage and retrieval is not the all-in-all of computer-based data systems. A wide range of analytical methods has been developed in the field of mathematical geology and geostatistics, using special programs for various computers. A great number of geologists dealing with quantitative methods and computer applications in geo-sciences share the work on these problems and programs; in Czechoslovakia it is e. g. the Mineral Research Laboratory of the Košice Technical University, where the petrochemical norm-calculation systems have been reviewed, algorithmized and computer-oriented, the Mathematico-Geological Laboratory of Geindustria Praha, where standard programs for mineral reserve calculations (particularly of ore reserves), have been prepared, etc.

### *Acknowledgements*

The author is greatly indebted to Prof. P. G. SUTTERLIN of the Geological Department of Western Ontario University for the opportunity to assist him for seven months in developing the SAFRAS system and concepts concerning content, notation and structure of geological computer-processible datafiles. He expresses his thanks to the continued co-operation and advice of Dr. S. C. ROBINSON, Prof. P. LAFFITTE and Dr. A. HUBAUX (Chairman & Vice Chairman and Scientific Secretary of COGEO-DATA & IUGS respectively).

The paper has benefited from a review on computer-processible data-files and systems in geosciences prepared with the enthusiastic co-operation of Dr. C. F. BURK jr. of the Geological Survey of Canada.

### REFERENCES

- BURK, C. F. Jr. 1971: Computer — based geological data systems: an emerging basis for international communication. In: The Proc. of the 8th World Petroleum Congr. Moscow 1971, Elsevier Pub. Co., p. 327—335.
- COGEO-DATA (1970) of Intern. Union of Geol. Sciences: Draft of Recommendations prepared at the Fontainebleau meeting, EUR /C-IS/819/70e — Ispra (Italy), 24 p.
- HUBAUX, A. 1971: Cogeo-data of Intl. Union of Geol. Sciences. Geological data files. Results of an international inquiry (Draft). Doc. 31, EUR — Ispra (Italy), 48 p.
- HŘUŠKA, J. — BURK, C. F. Jr. 1971: Computer — based storage and retrieval of geoscience information: Bibliography 1946—1969. Geol. Survey of Canada, GSC Paper 71—40 (Ottawa), 52 p.
- LAFFITTE, P. 1968: L'Informatique géologique et la terminologie. Mineralium Deposita, 1968, No. 2, p. 187—196.
- ROBINSON, S. C. 1969: International aspects of geological data storage and retrieval. In: A decade of digital computing in the mineral industry. New York, AIME Meeting (ed. Weiss A.) p. 319—329.

### **K strojově zpracovatelným souborům ložiskově geologických dat a jejich mezinárodní aspekt**

Používání počítačů k ukládání a vyhledávání geologických informací — zejména pak ložiskově geologických dat — zaznamenává v posledních 5 letech ohromný vzestup. Po stadiu spontánních účelových systémů zpracování dat a tvorby databank v rámci velkých průmyslových organizací přichází na řadu soustavnější státní, regionální a výzkumné databankové soubory a snahy o výměnu souborů ložiskových dat k výzkumným (např. metalogenetickým) i ekonomickým účelům. Tímto vývojem vzniká potřeba řešit celosvětové standardy a normy pro obsah, notaci (kódování) a strukturu záznamů dat pro strojově zpracovatelné soubory informací v aplikované geologii. Dalšími úkoly jsou pak systémová řešení navazujících programů a rutin — specifických pro geologické vědy a zpracování uživatelsky orientovaných tabulek, grafů, výpočtů kvantitativních údajů a ukazatelů, charakterizujících ložiska nerostných surovin atd.

## Studium feromagnetické frakce hornin pomocí Mössbauerova efektu

(7. obr. v textě)

MIROSLAV HUCL\* — FRANTIŠEK HANÁK\*\* — PETR VAŠEK\*\*\*

### The analysis of ferromagnetic fraction of rocks using the Mössbauer effect

The Mössbauer spectra (MS) of a number of ferromagnetic minerals have been measured using the absorption method, and an attempt has been made to analyse the ferromagnetic fractions of a series of rocks. The MS reflects the magnetic structure through the number of resonance lines, the position and mutual distances of which are proportional to the magnitude of inner effective magnetic and electric field at the loci of  $57\text{ Fe}$  nuclei.

The MS of the ferromagnetic fraction of granodiorite from Brno and the Čistá massif indicates different degrees of magnetite martitisation. In case of cancrinite-nepheline syenite from Hürky (which is a product of intense phenitisation) the ferromagnetic fraction is composed of pure magnetite. From the Mössbauer spectra of some amphiboles from the Jeseník massif and from Kotlasy (Moldanubicum) it was concluded that the migmatized amphiboles contain relatively pure magnetite whereas in other cases the MS were very complex. This indicates a great variability of the mineralogical composition of the ferromagnetic fraction.

### Úvod

V posledních letech se věnuje stále více pozornosti *feromagnetickým* minerálům, které tvoří běžnou součást všech typů hornin. Přestože feromagnetických minerálů není mnoho, poslední výzkumy ukazují, že jejich chemismus a struktura jsou velmi komplikované a jsou odrazem pochodů a změn, které horninu postihly.

Všechny dosud známé feromagnetické minerály obsahují železo ve formě *dvojmocných* nebo *trojmocných* iontů. U přírodních minerálů je situace ještě komplikovaná nestechiometrií a častým výskytem jiných iontů, které vstupují do mřížek feromagnetických minerálů. Všechny tyto skutečnosti značně znesnadňují interpretaci výsledků.

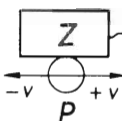
Pro studium feromagnetických minerálů se běžně užívá magneticky vyseparované frakce, která obsahuje i menší množství neferomagnetických minerálů, jejichž úplné odstranění je téměř nemožné. Hlavní předností mössbauerovské spektrometrie je, že výsledné spektrum *neovlivňuje* žádný minerál, který neobsahuje železo. Další výhodou je poměrně *snadná* interpretace valenčního stavu železa v mřížce. Kromě toho poskytuje informace o vnitřních magnetických polích, které mají zvláštní význam pro posouzení strukturní mřížky, respektive poloh iontů v mřížce feromagnetických minerálů.

\* Miroslav Hucl: Elektrotechnická fakulta SVŠT, Bratislava

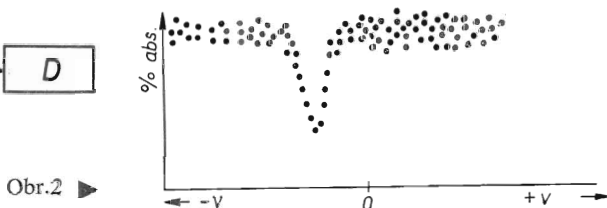
\*\* František Hanák, Petr Vašek: Ústav užitě geofyziky, Brno

V našem příspěvku se budeme stručně zabývat *absorpčními* mössbauerovskými spektry feromagnetické frakce. V některých případech je možné získat mössbauerovská spektra odrazovou metodou z nábrusu horniny. Nábrusy pro měření odrazem však musí vyhovovat několika požadavkům, které poněkud omezují použitelnost této metody v případě zkoumání horninových vzorků. Podmínkou pro získání mössbauerovského spektra je, aby minimální plocha zkoumaného minerálu činila cca  $2 - 3 \text{ cm}^2$ . Proto se odrazové metody u hornin používalo jen pokusně na rudních nábrusech a běžnější metodou se stala metoda absorpční.

Vzorky pro snímání absorpčních mössbauerovských spekter nevyžadují zvláštních úprav. Množství magneticky vyseparovaných feromagnetických minerálů upravených na prášek má být takové, aby dosahovalo zhruba  $5 - 10 \text{ mg Fe na cm}^2$ . Například vyseparovaného magnetitu, který obsahuje přes 70 váhových procent Fe, je třeba asi  $10 - 15 \text{ mg}$ .



Obr. 1



Obr.2 ►

Aparatura pro snímání mössbauerovských spekter se skládá ze čtyř částí: ze zdroje  $\gamma$ -záření (Z), tedy z látky, obsahující mössbauerovská jádra v excitovaném stavu, dále z *absorbéru* (zkoumaného vzorku) A, který obsahuje tatáž jádra v základním stavu, z *detektoru* záření, prošlého absorbérem D a z *mechanismu*, umožňujícího relativní pohyb mezi zdrojem a absorbérem P (obr. 1).

Pohybuje-li se zdroj (nebo absorbér) od  $-v_{\text{max}}$  přes nulovou rychlost do  $+v_{\text{max}}$  a jsou-li zdroj i absorbér totožné a ve stejných fyzikálních podmínkách, pak při registraci počtu impulsů prošlého absorbérem dojde při některé rychlosti zdroje k náhlému snížení počtu impulsů vyjádřeného linií (obr. 2). Jestliže nejbližší okolí jader zdroje i absorbéru jsou totožná a jsou při stejné teplotě, leží rezonanční linie při nulové rychlosti.

Ve skutečnosti jsou však jádra ovlivňována *čtyřmi* faktory. První dva faktory způsobují posuv linie od nulové rychlosti do určité hodnoty  $+v$ . Jsou to: relativistický (také tepelný) posuv, který je způsoben závislostí energie kmitů mřížky na stavu jádra, a izomerní (také chemický) posuv, zapříčiněný elektronovou energií na jaderný stav.

Tvar linie je ovlivňován nenulovým vnitřním magnetickým polem, které způsobuje rozštěpení excitované i základní energetické hladiny jádra na podhladiny podle celkového spinu jádra v daném stavu.

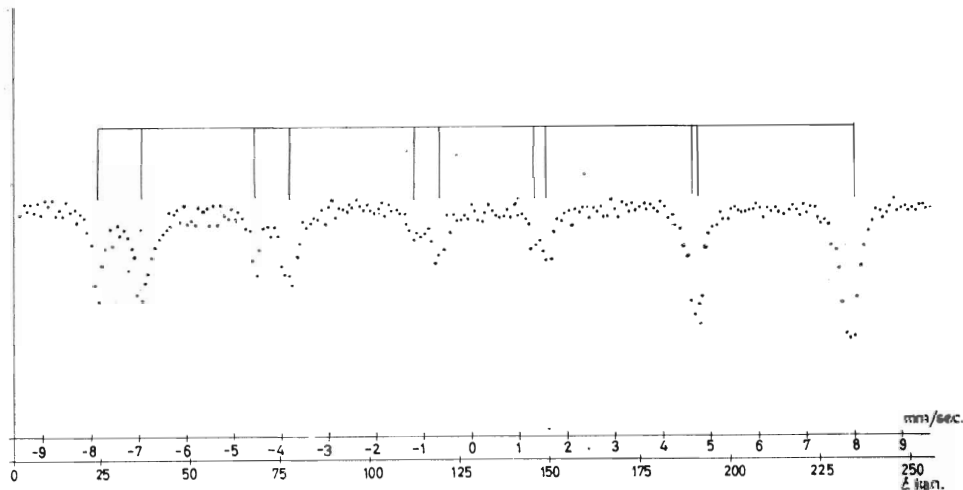
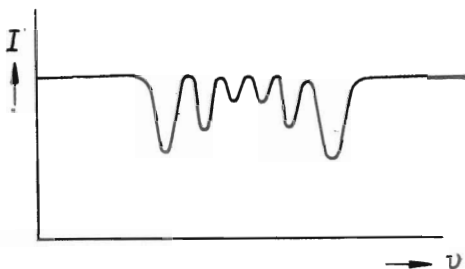
Výběrová pravidla omezují počet přechodů mezi rozštěpenými hladinami. Na obr. 3 je znázorněno štěpení jádra Fe, kde dochází při magnetické interakci ke vzniku šesti linií-sextetu čar, znázorněných na obr. 4.

Mimo magnetickou hyperjemnou strukturu jaderných hladin, způsobenou vnitřním magnetickým polem, jsou jádra ovlivněna tzv. elektrickou kvadrupólovou interakcí, způsobenou vnitřním elektrickým polem v místě jádra. Kvadrupólová interakce se projevuje rozštěpením jednoduché linie na dvě linie — dublet čar.

Dochází-li k magnetickému i kvadrupólovému štěpení jaderných energetických hladin, je výsledné spektrum opět šestičarové, ale vzdálenosti mezi 1. a 2. čarou a 5. a 6. čarou nejsou ekvidistantní.

Obr. 3 ▼

Obr. 4 ►



### Mössbauerovská spektra nejdůležitějších feromagnetických minerálů

Magnetit, který je nejčastějším feromagnetickým minerálem hornin, má spinelovou strukturu, ve které obsazují ionty Fe dvě různé polohy. Ionty  $\text{Fe}^{3+}$  jsou umístěny ve středech kyslíkových tetraedrů-polohy A, zatímco ionty  $\text{Fe}^{2+}$  leží ve středech oktaedrů-polohy B. V polohách B jsou umístěny také zbylé ionty  $\text{Fe}^{3+}$ . Hodnoty vnitřního magnetického pole jsou pro obě polohy odlišné. C. L. HERZENBERG — D. TOMS (1966) uvádějí při pokojové teplotě pro polohy A hodnotu vnitřního magnetického pole 480 kOe a pro polohu B hodnotu 450 kOe. V mössbauerovském spektru magnetitu se objeví dva sextety čar, které jsou výsledkem odlišného okolí jader Fe v polohách A a B. Měly by se objevit tři sextety čar, pro  $\text{Fe}^{3+}$  v A poloze, pro  $\text{Fe}^{2+}$  v B poloze, a pro  $\text{Fe}^{3+}$  v B poloze. C. L. HERZENBERG — D. TOMS (1966) vysvětlují existenci pouze dvou sextetů rychlou výměnou elektronů mezi ionty  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  v B polohách.

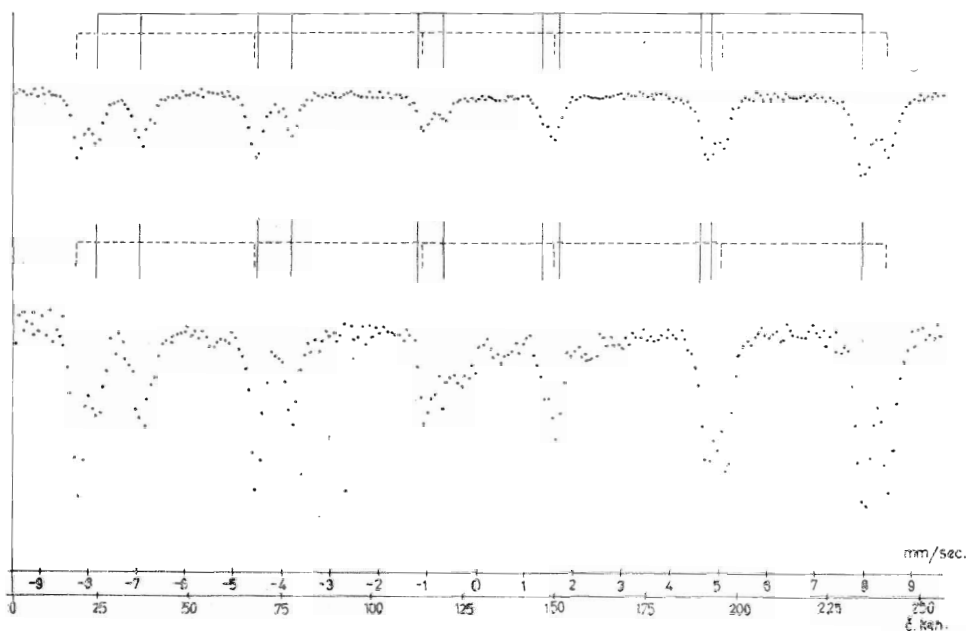
Dalším, v horninách významně zastoupeným feromagnetickým minerálem, je hematit. Vytváří krystalovou strukturu typu korundu, ve které jsou některé polohy kyslíku deformované. Okolí Fe vůči Fe je identické, a proto se mössbauerovské spektrum skládá pouze z jednoho sextetu čar. C. L. HERZENBERG — D. TOMS (1966) určili pro vnitřní magnetické pole v místech jader Fe hodnotu  $510 \pm 20$  kOe podobně jako K. ONO et al. (1962). Kvadropólové rozštěpení má hodnotu  $0,11 \pm 0,05$  mm/s, izomerní posuv  $+0,22 \pm 0,03$  mm<sub>s</sub>.

## Mössbauerovská spektra feromagnetické frakce zkoumaných hornin

Rozbor feromagnetické frakce studovaných hornin ukázal, že kvalita feromagnetických minerálů v horninách je velmi *variabilní* a může kolísat i v rámci jednoho typu horniny.

Jediným feromagnetickým minerálem kankriniticko-nefelinického syenitu od Hůrek v sv. části čísteckého masívu je magnetit (obr. 5). Hornina se vyznačuje vysokou magnetickou susceptibilitou, která indikuje zvýšený obsah magnetitu. Podle F. HROUDY et al. (1972) souvisí zvýšené množství magnetitu s intenzívní fenitizací.

Obr. 5



Na obr. 6 je zobrazeno mössbauerovské spektrum feromagnetické frakce granodioritu čísteckého masívu. Spektrum tvoří tři sextety čar. Dva sextety přísluší magnetitu, třetí, vykazující největší rozštěpení, náleží hematitu. Výsledek je ve shodě s dřívějším zjištěním, že magnetit v granodioritu čísteckého masívu je *martitizován*.

Stejný výsledek byl zjištěn u feromagnetické frakce granodioritů brněnského masívu. Při podrobném zpracování mössbauerovských spekter je možné určit procentuální zastoupení jednotlivých složek. To znamená, že je možné určit průměrný stupeň martitizace magnetitu. Hrubý odhad lze provést pouhým srovnáním intenzit čar magnetitu a hematitu. U zkoumaných vzorků z brněnského masívu je feromagnetická frakce tvořena zhruba z 50 % magnetitem a 50 % hematitem. Feromagnetická frakce některých hornin, jak ukazují mössbauerovská spektra dalších vzorků, je velmi složitá.

Mössbauerovská spektra migmatitizací postižených amfibolitů v jeseníckém masívu ukazují, že během migmatitizace došlo ke kvantitativní i kvalitativní změně feromagnetické frakce.

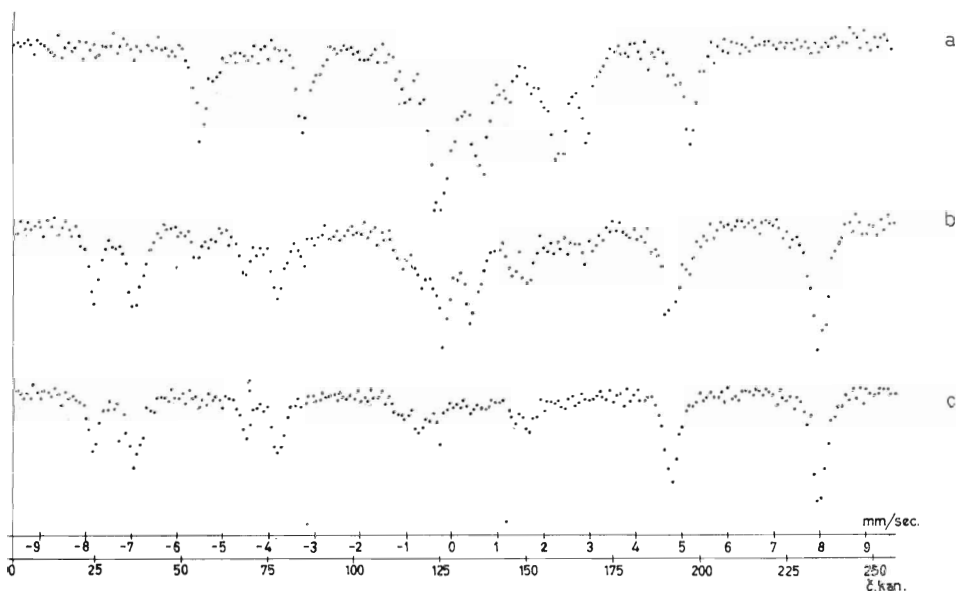
Na obr. 7 jsou pro názornost pod sebou seřazena Mössbauerova spektra feromagnetické frakce amfibolitů jesenického masívu od neovlivněných (obr. 7a) až po silně změněné migmatizací (obr. 7c). Je vidět, že už při slabé migmatizaci se ve feromagnetické frakci objevuje magnetit (obr. 7b). Tento fakt byl nezávisle zjištěn F. HROUDOU et al. (1971) při studiu vnitřní stavby feromagnetických minerálů mol-danubických a moravických amfibolitů.

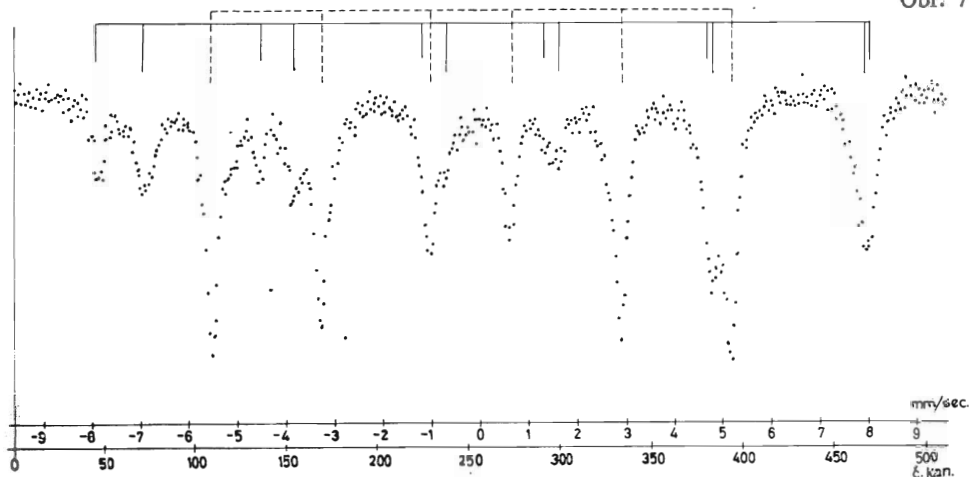
Feromagnetická součást neovlivněných amfibolitů není zatím dostatečně přesně určena. Rentgenografická analýza vyhotovená na těchto vzorcích napovídá, že jde o titanomagnetit s velmi variabilním podílem ulvöspinelové složky.

Tvar mössbauerovských spekter však naznačuje, že to není jediná součást frakce. V tomto stadiu interpretace je možné říci, že velká část iontů Fe se nevyskytuje ve spinelové struktuře.

Už předběžná interpretace spekter vyvolala nutnost řešení některých problémů. První a největší problém je existence sextetu čar, jehož parametry odpovídají parametrům spektra metalického  $\alpha$  Fe. Existence metalického  $\alpha$  železa v hornině není z hlediska fyzikálněchemického dost dobře možná. Tento problém je markantní v případě spektra feromagnetické frakce syenitu od Naloučan. Spektrum se skládá ze tří sextetů čar. Dva sextety přísluší magnetitu, sextet tvořený intenzivními čarami má stejné parametry jako  $\alpha$  Fe. Mössbauerovská spektrometrie však umožňuje určit některé další fyzikální vlastnosti, charakteristické pro feromagnetické minerály. Jednou z těchto vlastností je Curieova teplota, která je pro různé feromagnetické minerály různá. Prozatím nejsou k dispozici spektra vyhotovená nad Curieovu teplotu magnetitu (575 °C) nebo hematitu (675 °C) (T. NAGATA 1961), proto zatím není možné vyvozovat ani předběžné závěry u materiálu, jehož mössbauerovské spektrum má parametry shodné s parametry metalického železa.

Obr. 6





### Závěr

Z uvedených dosavadních pokusů vyplývá, že použitá metoda je velmi perspektivní. Citlivě indikuje *strukturní* změny a s tím související *změny* magnetických vlastností feromagnetických minerálů, které se při použití běžných analytických metod výrazněji neprojeví. Z toho ovšem vyplývají dosavadní obtížnosti interpretace takových spekter. Buďe proto potřebné pokračovat ve studiu feromagnetických frakcí hornin mössbauerovskou spektrometrií, poněvadž získání dalších znalostí bude přínosem pro mineralogii, petrografii i regionální geologii.

### LITERATURA

- DLOUHÁ, J. 1968: Mössbauerův jev a jeho využití. SNTL Praha.
- HERZENBERG, C. L. — TOMS, D. 1966: Mössbauer Absorption Measurements in Iron-Containing Miner. J. Geoph. Res., 71, No. 10, 2661—2667.
- HROUDA, F. — CHLUPAČOVÁ, M. — REJL, L.: Changes in the Magnetite Fabric during Feritization, as Investigated by Petro-magnetic Methods. Neu. Jb. Mineral. Abh. (Stuttgart) (in press).
- HROUDA, F. — JANÁK, F. — REJL, L. — WEISS, J. 1971: The use of magnetic susceptibility anisotropy for estimating the ferromagnetic mineral fabrics of metamorphic rock. Geol. Rundschau, 60, 1124—1142.
- NATAGA, T. 1961: Rock magnetism. Maruzen, Tokyo.
- ONO, K. — ITO, K. 1962: A Mössbauer Study of the Internal Field at the  $Fe^{57}$  in  $\alpha-Fe_2O_3$ . J. Phys. Soc. Japan, 17, No. 6, 1012—1017.



## Relative radiometric assay of Egyptian beach monazite

N. S. HAMMOUD — A. E. KHAZBACK\*

### Výsledky relatívnej rádiometrickej analýzy niektorých egyptských monazitov

Práca opisuje možnosť použitia rádiometrickej analýzy na stanovenie obsahu monazitu v úpravnických produktoch, ako aj vzorkách z plážových usadenín.

Aby bolo možno porovnať metódy bežne používané na tento účel, uvádza sa ich rozbor, z ktorého vyplýva, že rádiometrická analýza má oproti nim viacero predností.

Metóda rádiometrickej analýzy bola použitá na určenie rádioaktívnych minerálov v egyptských plážových usadeninách a pomocou nej bol zmeraný obsah tória a uranu. Definovali sa možné vplyvy vyvolané prítomnosťou sôp silne a slabó rádioaktívnych minerálov a je opísaná korekcia na ich odstránenie.

Zistilo sa, že vysoko účinné detektory  $\beta$ -žiarenia sú na dané účely vhodnejšie ako  $\gamma$ -detektory.

### Radiometric Assay Versus Other Methods

Practically prior to 1950, all beach sand minerals were analyzed by the method of *sized grain counting*. The pioneering work of the Australian workers in applying the method of relative *radiometric* assay for the determination of monazite percentages is now well established as a reliable, rapid and accurate method to control the monazite distribution in dressing practice and to determine the monazite content in different formations of placer or beach deposits.

The other methods which could be used to determine the percentage of monazite other than the relative radiometric assay technique are the following:

The sized-grain counting method.

This technique is regarded inferior for the following reasons:

1 The method is time consuming, a source of eyestrain, and requires a reasonable amount of skill, particularly if gangue minerals are also to be identified and quantified.

2 The sieving process sorts the grains not only according to size, but also according to shape. Hence the method of sized-grain counting<sup>1</sup> is liable to errors due to the great differences in shape between the mineral grains. One of the great hindrances to perfect screening is the adherence of extremely fine particles to coarser particles, or to each other, through electrostatic action or because of the presence of minute amounts of moisture or because of dried salts.

3 The conventional method of quantitative mineralogical analysis either by a point-counter or by integrating stage presupposes uniform thickness of the component minerals in the material. This holds good only in thin sections of rocks. For crushed products this assumption is no longer

\* N. S. Hammoud — A. E. Khazback: Geology and Raw Materials Department, Atomic Energy, Authority, Cairo, A. R. E.

true and hence a variation of the above method is used for accurate results. The apparent average grain weight of each mineral in selected size ranges, in which the minerals occur most frequently is to be determined experimentally. The application of this factor in mineralogical estimations avoids the error due to shape and volume variations and is used instead of specific gravity correction (Y. V. N. RAO, et al. 1964).

4 To spray about a thousand grains over a slide for counting will involve a great error in sampling, for this number of grains represents only a very small portion of the sample. The situation is seriously complicated by the presence of a great number of mineralogical species ranging in specific gravity from 5.2 for monazite to 2.66 for quartz in the samples where the different minerals have different average sizes and size distributions. In such a case segregation of the different minerals at different levels in the sample will obliterate the degree of homogeneity required for a good or fair representation of the sample analyzed.

The counting technique itself is loaded with errors, especially the 'probable error', which according to A. L. DRYDEN (1931) could be 10 % when counting 400 grains of a constituent making up 10 % of the sample. The error could be reduced to 7 % when counting 700 grains of this constituent. However, the probable error is greatest for the rare constituents and lowest for the abundant components. On this basis, during this study the grain-counting technique was used only to determine the monazite figure for a standard sample containing 99.2 % monazite.

### Leaching of monazite by hot concentrated $H_2SO_4$

Monazite is digested by conc.  $H_2SO_4$  at 220 °C, forming a pasty sulphate cake which on leaching with cold water leaves a residue of solid unattacked particles and undissolved chemical salts and compounds. By weighing the dried residue of leaching, the percentage of monazite could be derived considering the following facts:

1 The majority of the impurity minerals are almost unattacked under the above conditions. Zircon, garnet, epidote, tourmaline, zoisite, enstatite, staurolite, muscovite, augite, tremolite and sphene are almost unattacked by hot conc.  $H_2SO_4$ .

2 Some minerals as ilmenite, leucoxene, chromite, rutile and hornblende are only partially attacked with some rounding taking place. Biotite if present as a trace will be completely dissolved.

3 Radiogenic lead (0.1 %) is contained in the residue as lead sulphate. Mesothorium and radiothorium form insoluble sulphates. Any attack at the zircon grains will change the zirconium silicate into zirconium sulphate left in the residue. Some of the phosphate thrown down with the residue may be in the form of basic insoluble double salts. Some unattacked monazite grains may be encountered. These additions to the residue of the undissolved salts of monazite components, practically compensate for the decrease in the weight of the impurity minerals through the partial attack by hot conc.  $H_2SO_4$ .

4 The silica present in the space-lattice of the Egyptian monazite (0.84 %) is mainly dehydrated into silica sludge. At least about 70 % of the original silica is thrown down with the residue under these conditions of leaching, (i. e. about 0.5 % silica is retained in the residue). Calcium carried in the space-lattice of monazite (0.46 %), is thrown down with the residue as calcium sulphate, (i. e. about 0.5% calcium sulphate is usually left undissolved after sulphuric acid leaching and is added to the residue). Accordingly, after weighting, the monazite percentage is corrected for the silica and calcium by adding 1 % of the calculated percent.

The leaching method could be reliable for estimating monazite in rich samples. For poor samples crowded with gangue minerals it is not possible to obtain accurate results by applying this method. The leaching method is relatively quick and does not require a high degree of skill.

### Chemical assay

This method is slow and needs a skilful ore-analyst. It involves the assaying of thorium, rare-earths and phosphate, and a correction for the uranium, calcium and silicon present in monazite. Under the Egyptian conditions there are two important factors to help the control by chemical assay:

1 The monazite bearing deposits are derived from one source viz. the river Nile which mixes the sediments completely before its division between Rosetta and Damietta branches. Up to now there were no differences detected in the chemical composition of the minerals derived from different sand deposits.

2 The minerals bearing phosphate, rare-earths and thorium other than monazite are present as traces in beach sands, e. g. apatite (about 0.1 %), collophane (about 0.1 %), uranotorite (about 0.01 %), Y-zircon (traces) and xenotime (traces). Most of these minerals will not be concentrated in the heavy magnetic fraction with monazite. Uranotorite which overlaps with monazite physically and chemically, represents the only serious interference. However, the almost constant chemical

composition of the Egyptian monazite permits the estimation of the mineral by determining the phosphate or the total rare-earths content and by referring to the content of these components in a pure standard sample. Another serious objection against the validity of this method is that during dressing operations the monazite grains are *differentiated* and *segregated* according to their grain size, magnetic susceptibility and electrical conductivity. To what extent are the monazite fractions with differences in physical properties constant in their chemical composition? This question is not settled yet.

It must be emphasized that this method could be applied only for rough comparison of the monazite percentages when the samples contain appreciable amounts of this mineral. For low contents (lower than 5% monazite), the only reliable method is the relative radiometric assay.

Each of the four mentioned methods has its advantages. Grain counting enables the contaminations to be mineralogically identified. Chemical assay yields the thorium and the total rare-earth content which are the major specifications for quality. The leaching by hot conc. sulphuric acid is a quick method which could be used when radiometric equipments are not available. In estimating monazite distribution in different products during numerous operations and with changing settings of the separating equipments, the radiometric assay, notwithstanding the dimension of errors, is the most reliable and rapid controlling technique. When the samples could be analyzed radiometrically in few minutes, the researcher or the operator could reach without delay a decision about the operation under his control.

### Principles of Radiometric Assay

This method depends on the gamma or beta counting rates of the unknown samples compared to that of a known standard monazite sample. Hence the monazite standard is to be prepared very carefully and analyzed with the utmost accuracy. The less the error in the index figure for monazite in the standard sample, the more accurate are the figures derived by the radio-assay method.

The standard monazite sample was prepared as clean as possible from a monazite concentrate by the positive static-field deflection method and then upgraded by the Isodynamic separator. The important characteristic of this sample is that it contains almost undetectable traces of the radioactive uranothorite grains whereas the zircon contaminating grains contribute a negligible fraction of the total activity. Thus, all the net activity is practically due to monazite. As most of the unknown samples contain small amounts of uranothorite, the figure derived by comparing the standard with the unknown samples will give percentages of equivalent monazite. The monazite figure is to be calculated by correcting for uranothorite and zircon.

The standard sample assayed 99.2% monazite. In such a case sized-grain counting involves a very low error in the percentage of the major component, monazite. The figures for monazite content derived by sized-counting were checked by the leaching method which confirmed the grain counting estimations.

### Corrections and Errors in Radiometric Assaying

To compare the counts due to the activity of monazite in an unknown sample with that due to monazite in the standard, corrections are applied to *subtract* the counts not due to monazite such as the *background* and the *impurity minerals*; and also to correct for errors inherent in the equipments used and the method itself.

#### Background corrections

The omnipresent radioactivity or background is contributed by three distinct sources:

1 *Cosmic rays*, mostly protons and light nuclei moving at high velocities. Interaction

of these primary particles with nuclei of the atmosphere results in secondary radiation consisting of mesons, fast electrons, photons etc., all of which constitute cosmic rays. Although some of these radiation can be absorbed by a few inches of lead, many cosmic rays penetrate several feet of lead; it is impossible to shield against cosmic radiation completely.

2 *Counter material*: It is impossible to obtain completely non-radioactive substances. All ores and other raw materials, normally considered non-radioactive, contain trace amounts of potassium, thorium, radium, uranium, etc., and these radioactive impurities cannot be completely eliminated during the manufacture. Thus any counter will record nuclear radiation arising within the counter itself.

3 *Environmental radioactivity*: Even the least radioactive rocks contain traces of potassium, thorium, uranium, etc. The atmosphere contains traces of radon. The human body contains potassium and minute quantities of radium, uranium, etc. The counting equipments are usually installed near the site of monazite production, too.

### Corrections for the activity of impurity minerals

1 *Zircon correction*: A. R. GINDY (1961) classified the zircon grains into seven groups according to activity and related the different activities with morphological and compositional variations. He remarked that the darker and or more zoned zircons are more radioactive than colourless unzoned zircons. The distribution of surface activity within an individual grain is generally rather homogeneous though deviations are common. These remarks relating colour with radioactivity are well grounded. X-ray spectrographic analyses show that the brown zircon contain more uranium than ordinary colourless zircon. It was also observed that this variety of brown zircon is rich in yttrium (about 5,000 p. p. m.), which suggests the presence of yttrian-zircon variety, or as suggested by GINDY that some of the strongly radioactive brown grains may be *xenotime*. The high Th content in the coloured zircon as recorded by some researchers may be attributed to the admixture of *thorite* and *uranothorite* grains which can be easily confused for dark coloured zircon. According to W. M. MESHREF (1963), the zircon activity is derived mainly from the uranium and its daughter products. For it was found that the softer  $\beta$ -component belongs to  $Pb^{210}$ . This conclusion was verified by X-ray spectrographic analysis. In a very pure zircon sample a pronounced uranium peak was found at  $26.14^\circ 2\theta(L\alpha)$ , while the thorium peak ( $L\alpha$  line at  $27.46^\circ$ ) was hardly detected, which confirms the predominance of U as the active element in Egyptian beach zircon. The relative gamma-activity, of the pure zircon sample measured by a scintillation detector, was found to be 1.43% *e* monazite, which corresponds to 0.035 % *eU*.

Zircon is usually found in the heavy mineral fraction of beach sand ranging between 5 to 8 percent, whilst the monazite content ranges between 0.5 to 1.5 percent. In the upgraded monazite concentrates, zircon impurities are usually ranging between 1.5–2.0 percent. The correction for the error due to zircon has no importance when the zircon is present in quantities under 2 percent, while in middlings and other fractions containing zircon in higher concentrations, the zircon grains are to be estimated by grain-counting, preferably under a Minerlight lamp, to determine with accuracy the monazite content.

2 *Uranothorite correction*: The presence of radioactive minerals other than monazite and zircon was suggested by some investigators. A. R. GINDY (1961) pointed

out the presence of „...dark coloured or black metamict grains more active than the most radioactive monazite grains,, He described these grains as „several varieties of thorite,, and suggested the presence of „one or more members of the complex niobates and tantalates of the euxenite-polycrase series, betafite, very rare thorianite and others ”unknown”. Z. ZAGLOUL (1960) in his study with nuclear emulsion plates detected the presence of uranothorite in both monazite and zircon fractions.

These dark metamict radioactive grains were concentrated by physical methods. Non-magnetic zircon and much of the magnetic zircon was eliminated by different settings of the magnetic separator. The sample was then roasted at 1,000 °C for four hours to demagnetize the troublesome magnetic zircon. On Isodynamic separator a magnetic fraction (separated at 1.3 amp. – 15° side slope), was found to be rich in *Th* and *U*. X-ray spectral analysis gave:  $Th \geq U > Zr > Y$ . From this fraction small amounts of uranothorite grains were picked under the binocular stereo-microscope and an X-ray diffraction powder pattern was made. The resulting lines were found to correspond to the uranothorite pattern ASTM-(11-419). The *Th/U* ratio determined by the relative intensities of the fluorescent *Lx* lines is about 10, confirming uranothorite.

In the Egyptian beach sands uranothorite grains are found as a trace ranging between 0.01–0.007 % in the heavy minerals. These traces of strongly radioactive grains build up during the upgrading cycles by the traditional ore dressing methods. The amount of uranothorite in the upgraded monazite concentrates ranges from 0.2 to 0.8 percent, while in the zircon fraction ranges from 0.05 to 0.15 percent. The activity (gamma-detector) of the uranothorite grains are found to be roughly 660 % of equivalent monazite. These estimated frequencies and the relative activity of the uranothorite grains provide the basis for the uranothorite correction.

3 *Activity of other impurity minerals*: Ilmenite, magnetite, rutile, garnet, tourmaline, picotite, green silicates and quartz are practically negligible as their activities range between one thousandth to tenthousandth of the monazite activity.

### C Variations in counts with a particular sample

Variations arising from differences in geometry and coincidence loss were almost eliminated when a well-type scintillation detector was used. The assayed sample, usually has a definite level (2.5 cm.). The scintillation detector has a resolution time less than one microsecond. The first decade of the scaler used has a resolution time of 1  $\mu$  sec.

Variations in counting due to the statistical error arise from the fact that the disintegrations of a radioactive material does not occur at evenly spaced time intervals, but have a random distribution in time following the Poisson distribution. In any random processes the number of events in a unit of time is not the same in the following unit of time, and the fractional difference between a single measurement and an average by large number of measurements is referred to as the statistical error. According to the probability theory, the error associated with the average value determined from a sample by random counts is inversely proportional to the square root of the total number of counts, or,  $error = K/\sqrt{N}$  where *N* is the total number of counts recorded, and *K* reflects the confidence level of the computed error. The three most commonly used confidence levels are called: ‘*probable error*’ when  $K = 0.6745$ , ‘*standard error*’ when  $K = 1$ , and ‘*reliable error*’ where  $K = 1.6449$ , at confidence levels of 50 %, 68 %, and 90 % respectively. Howev-

er, for a high degree of accuracy a confidence level of 99 % was chosen for assaying upgraded monazite samples, with  $K = 2.576$ , and 800,000 counts were recorded for every unknown sample, this giving a small deviation error (0.28 %). The 95 % confidence level was sufficient for poor monazite samples.

With such high counting rates, the error due to 'coincidence loss' increases. Two particles or quanta entering the detector within the resolution time interval may produce one pulse, since the detector or the associated electronic system may be still 'paralysed' by the previous pulse. The 'coincidence loss' was calculated in our detecting system for the rate 136,000 c./min.,-the one usually attained in the monazite assay, and was found to be 0.23 %.

The fluctuations in the sensitivity of the scintillation head either through time or due to changes in temperature indicated the necessity of assaying the unknowns with the standard sample at the same run.

### Technique of Radiometric Assay of Monazite

The equipments used consisted of a conventional A. C. electronic voltage stabilizer, a scaling unit (model 186A decade scaler, Nuclear-Chicago), a gamma-detector (model DS-5 Nuclear Chicago well-type scintillation head) designed to provide highest resolution and efficiency and consisting of a *thallium-activated sodium iodide* crystal, a high gain photomultiplier tube with magnetic shield, and a pre-amplifier. The scintillation head used has a two inch crystal with a 1.5 inch deep  $\times$  21/32 inch diameter well, to accommodate 0.5 inch diameter test tubes and sample bottles, furnishing an excellent  $4\pi$  geometry for high precision counting, which cuts down the back-scattering effect. The detector is contained in a two piece lead shield model 3055 (Nuclear Chicago) which offers approximately two inches of lead above and around the sides of the detector.

The operating voltage was chosen at 950 Volt, and the sensitivity input at 250 mV., which gives a good total count background ratio (736) and a high counting rate. The level of the samples in the test tubes was determined at a fixed height of 2.5 cm, corresponding to 10 g of the standard monazite sample. The counting rates of the unknown samples were determined in three successive periods, of three minutes each. The calculated average counting rate was corrected for background, uranothorite activity, zircon activity, and the coincidence loss and then compared with the same weight of the standard sample.

### Advantages of $\beta$ -detectors

The activity of the standard and unknown samples, either detected by  $\beta$ -detector or  $\gamma$ -detector are proportional to the concentration of monazite. However, the high-efficiency  $\beta$ -detector (thin walled Geiger-Müller tube) was found to be more advantageous than the high efficiency  $\gamma$ -detector (scintillation head) for the following reasons:

1 High-voltage regulation is critical with scintillation heads. The gain of the photomultiplier tube varies roughly with the seventh power of the voltage applied to the tube, whereas the Geiger-Müller counter is highly stable in the plateau region and can endure without obvious deviation a fluctuation in the high-voltage. The Geiger-Müller counters are more stable as regards temperature fluctuations, too.

2 When assaying tailors beach sand samples or any monazite poor samples con-

taining monazite in the range of 0.1 %, the total counts/background ratio  $r$  for the scintillation head was 1.13, while for thin-wall Geiger-Müller tube  $r$  was 3.83. According to the graph introduced by P. LOEVINGER and M. BERMAN (1951), the high-efficiency beta detector could determine the low percentage of monazite with more efficiency than the scintillation head.

3 With the high-efficiency beta detector, the sample is only adjusted to a fixed level and no correction for weight is made as with the scintillation heads.

4 The scintillation counter is still several times more expensive than a Geiger-Müller counter of comparable quality.

#### *Acknowledgement*

Thanks are due to Prof. E. M. El SHAZLY, Deputy director of the Atomic Energy Authority (A. R. E.), for his interest in the problem, and also to Mr. M. M. ABDEL AZIZ for his constant assistance and full cooperation during this study.

#### REFERENCES

- DRYDEN, A. L. 1931: Accuracy of percentage representation of heavy minerals frequencies. Proc. Nat. Acad. Sci. V. 17, p. 233—258.
- GINDY, A. R. 1961: Radioactivity in monazite, zircon and radioactive black grains in black sands of Rosetta, Egypt: Econ. Geology, V. 56, p. 436—441.
- HUDSON, S. B. 1961: A study of radiometric method of assaying and its errors, with particlar reference to monazite bearing beach sand products. Report No. 586. Melbourne, C. S. I. R. O. Ore Dressing Investigations.
- KRUMBEIN, W. C. — PETTIJOHN, F. J. 1938: Manual of Sedimentary Petrography. New York, Appleton Century Crafts.
- LOEVINGER, P. — BERMAN, M. 1951: Efficiency criteria in radioactivity counting. Nucleonics, V. 9, p. 26—39.
- MESHREF, W. M. 1962: Mineralogical and radiometric study for some black sands deposits on the Mediterranean coast: Cairo, M. Sc. thesis, Ein-Shams University.
- RAO, Y. V. N. — RAO, G. V. N. — MAJUMDER, K. K. 1964: Recovery of economic minerals from Indian beach sands: The Mining Magazine, V. 112, p. 401—409.
- ZAGHLOUL, Z. 1960: Notes on the occurrence of uranothorite and radioactive zircon in the black sands of Rosetta: (U. A. R.), Journal of Geology, V. 4, p. 89.





## Holografie a její užití v geo-vědách

(3 obr. v textě)

MIROSLAV MILER<sup>†</sup>

### Holography and its possible applications in geo-sciences

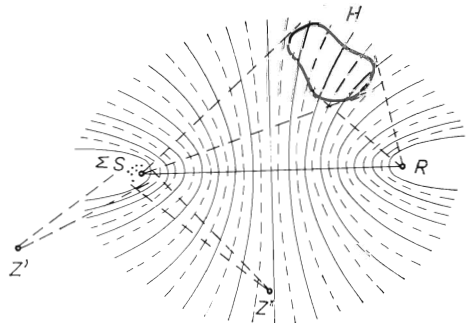
The paper gives the principles of holography, discusses some properties of the holographic methods together with possible applications of holography in geo-sciences and related fields. Various types of holographic recording and reconstruction methods and their properties are discussed.

### Základy holografie

Holografie je optická metoda záznamu a vybavení trojrozměrné optické informace, kterou objevil britský vědec maďarského původu prof. D. GÁBOR v roce 1948. Gábor a jeho spolupracovníci provedli základní ověřovací experimenty, ale další vývoj holografie byl brzděn nevhodnými světelnými zdroji. Teprve až vynález laseru přivedl americké vědce E. LEITHA a J. UPATNIEKSE k položení nových základů holografie v roce 1962. Využití laseru vedlo k velkému rozmachu holografie, kterou se začalo zabývat velmi mnoho vědeckých pracovišť na celém světě. Taktéž v roce 1962 sovětský vědec J. Denisjuk velice podstatně přispěl k základům holografie objevením nového druhu záznamu.

Holografie je dvoustupňová metoda. Nejprve se provede záznam informace a potom se tato informace rekonstruuje. Záznam informace se děje na základě interference světla a k rekonstrukci se využívá ohybu světla.

Princip interferenčního záznamu se nejlépe ukáže nejprve na interferenci dvou kulových vln. Na obr. 1 je znázorněno interferenční pole dvou kulových vln vycházejících z bodových zdrojů R a S. Aby nastala interference, musí být oba zdroje navzájem koherentní. Toho se dosáhne nejnázne, jestliže pocházejí z jednoho primárního zdroje, který vysílá monochromatické světlo z bodového zdroje. Rozdělení na dva sekundární zdroje se provede buď rozdělením vlnoplochy, když se části vlnoplo-



Obr. 1

<sup>†</sup>RNDr. Miroslav Miler, Ústav radiotechniky a elektroniky ČSAV, 180 88 Praha 8, Lumumbova 1.

plochy nějakým optickým prvkem (např. zrcadlem, klínem) dá jiný směr, nebo rozdělením amplitudy, když se na rozhraní část světla odrazí (např. na polopropustné destičce). Jestliže zdroje  $R$ ,  $S$  vysílají do prostoru kulové vlnoplochy, skládají se ve všech místech prostoru a vytvářejí interferenční pole. Interferenční pole je charakterizováno množinami bodů s maximální intenzitou a minimální intenzitou, které se dostávají v místech, kde rozdíl optických drah je konstantní. Takové množiny bodů vytvářejí v prostoru svazek rotačních dvouplochých hyperboloidů (obr. 1). Takové interferenční pole jednoznačně určuje vzájemnou konfiguraci zdrojů  $R$ ,  $S$ .

Do interferenčního pole je možno vložit těleso z materiálu, který je citlivý na světlo, a tím tvar interferenčního pole zaznamenat trvale v různých změnách některé charakteristiky materiálu, jako je např. jeho absorpce nebo index lomu.

Zdroje ovšem nemusejí být jednoduché. Předpokládejme, že v místě  $S$  je několik bodových zdrojů, které jsou koherentní se zdrojem  $R$ . Současně jsou tedy i koherentní navzájem. Body  $\emptyset S$  vysílají jistou složenou vlnoplochu, která interferuje s vlnou pocházející od  $R$  a vytváří opět interferenční pole. Toto pole ovšem není tak jednoduché jako v prvním případě, určuje však opět jednoznačně vzájemnou konfiguraci zdrojů  $\sum S$  a  $R$ .

Dále můžeme na místo svítících zdrojů uvažovat pouze předmět, který světlo odráží nebo kterým světlo prochází. I v tomto případě samozřejmě dochází k interferenci a citlivé prostředí zaznamená tvar a polohu předmětu  $\sum S$  vzhledem ke zdroji  $R$ , který se pak nazývá referenční zdroj.

Popsaným způsobem se provede záznam předmětu pomocí interferenčního pole do záznamového materiálu. Interferenční útvary pronikají celým objemem materiálu, což je jedna z podstatných odlišností od fotografického záznamu. Takto provedený záznam se nazývá hologram.

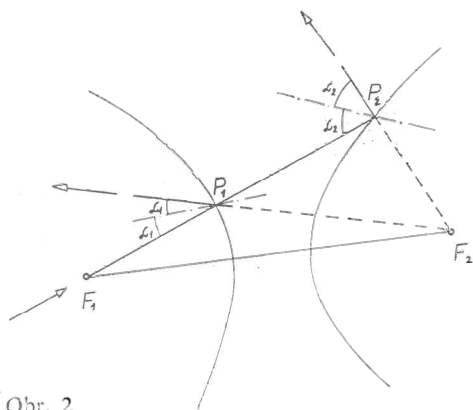
Druhým stupněm metody je čtení záznamu, které se označuje názvem rekonstrukce. K rekonstrukci se dojde podle následující úvahy. Interferenční pole zaznamenané v hologramu vyhovuje jak vlně, která pochází ze zdroje  $R$ , tak vlně ze zdrojů  $\sum S$ . Vyjadřují tedy okrajové podmínky pro utváření obou vln. Jestliže se tedy osvítil hologram, který je vložen přesně na původní místo, pouze jednou z obou vln, musí na interferenční struktuře dojít k takovému procesu, aby se vytvořila i vlna druhá. To se děje na základě ohybu světla na prostorové optické mřížce hologramu. Z hologramu tedy bude vystupovat kromě vlny, kterou se rekonstrukce provádí – rekonstrukční vlna –, i vlna rekonstruovaná, která přesně kopíruje původní druhou vlnu – předmětovou.

Ohyb světla na prostorové mřížkové struktuře se řídí Braggovým zákonem, který se názorně interpretuje tak, že ohybem získaný paprsek se šíří jako paprsek odražený od mřížkové roviny. V našem případě jsou mřížkovými rovinami interferenční plochy. Jestliže se opět vrátíme k jednoduchému interferenčnímu poli ve tvaru rotačních hyperboloidických ploch, pak Braggův zákon vyjadřuje skutečnost, že paprsek, který vychází z jednoho ohniska rotačního hyperboloidu, se po odrazu na ploše šíří tak, že v prodloužení prochází druhým ohniskem (obr. 2).

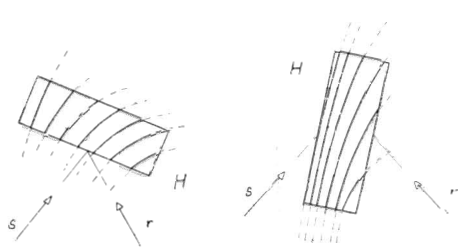
Rekonstruovaná vlnoplocha se šíří z hologramu v původním tvaru předmětové vlnoplochy a v původním směru. Oko nebo fotografický přístroj vložený do cesty této vlny soustředí na sítnici nebo na fotografické desce obraz. Člověk tak vnímá vlnu tak, jako by pocházela přímo od předmětu. Tedy obě oči současně vidí prostorovou charakteristiku obrazu, pokud je hologram tak velký, aby paprsky vystupující z obrazu a vstupující do očí procházely hologramem.

Pro hologram se obvykle volí tvar deskový. Citlivé prostředí ve tvaru desky se může

do interferenčního pole v postatě vložit dvěma základními způsoby: buď tak, že oba paprskové svazky — předmětový a referenční — vstupují do desky z jedné strany (obr. 3a), nebo tak, že svazky vstupují do desky z opačných stran (obr. 3b). V prvním případě jde o transmisní typ hologramu a v druhém o reflexní typ (Denisjuk). Pro rekonstrukci s reflexním hologramem lze použít bílého světla, což je jeho podstatná výhoda.



Obr. 2



Obr. 3

### Některé vlastnosti holografické metody

Zatímco u obyčejné fotografie je možno na jednu citlivou vrstvu zaznamenat pouze jeden obraz, u holografie nic nezabraňuje tomu, aby v jednom záznamovém prostředí bylo zaznamenáno více obrazů. Na fotografické desce bylo již zaznamenáno přes 100 hologramů. Při tomto mnohonásobném záznamu je však nutno odlišovat záznam v plochém a objemovém hologramu. Při rekonstrukci z plochého hologramu se rekonstruují současně všechny obrazy, i když byly zaznamenány při různých konfiguracích jednotlivých světelných svazků. Objemový hologram je však velmi citlivý na Braggovu podmínku při rekonstrukci, a proto je možno jednotlivé obrazy vybavovat odděleně, aniž by ostatní rušily rekonstrukci.

Na možnosti mnohonásobného záznamu je založena mezi jiným barevná holografie, kdy se na jednu fotografickou desku zaznamenávají tři hologramy ve třech základních barvách. K tomuto účelu se využije jako zdrojů světla jednak laseru He-Ne s vlnovou délkou červeného světla  $0,633 \mu\text{m}$  a jednak laseru argonového se světlem zeleným  $0,515 \mu\text{m}$  a modrým  $0,488 \mu\text{m}$ .

Tenký hologram sám o sobě není jen záznamovým prvkem, ale též prvkem zobrazovacím, to znamená, že vhodně volenými parametry rekonstrukční vlny (vlnovou délkou, vzdáleností rekonstrukčního zdroje) lze dosáhnout různých zvětšení obrazů a jejich charakteristik (zdánlivý a skutečný). Přitom se ovšem obecně objevují optické aberace obrazu, které je však možno pro některé konkrétní situace odstranit. Objemový hologram naproti tomu poskytuje obraz v měřítku 1 : 1.

Jak již bylo uvedeno, je možno při záznamu ovlivňovat buď absorpci, nebo index lomu a obdrží se tak hologramy amplitudové nebo fázové. Amplitudové hologramy mají obecně velmi malou mezní teoretickou účinnost, tj. velmi malá část intenzity

rekonstrukční vlny se převede do obrazu. Naproti tomu hologramy fázové mají vysokou účinnost, která teoreticky u objemových typů může dosáhnout až 100 %, tj. všechna intenzita rekonstrukční vlny vytvoří obraz. Proto se dává přednost fázovým hologramům, které se u fotografické emulze dostávají vybělovacím procesem. Tímto způsobem přejde absorbující stříbro na průhlednou sloučeninu stříbra, která má ovšem jiný index lomu než okolní želatina. Nevýhodou vybělovacího procesu je však vzrůst zrnitosti hologramu.

Kromě fotografických vrstev se jako záznamového prostředí používá mnohých anorganických nebo organických látek, které mění absorpci vlivem světla: fotochromní materiály, dále látky, u nichž se vytváří povrchový reliéf (mění se také optická dráha – fázový hologram): dichromovaná želatina a různé vrstevnaté struktury, u nichž při záznamu vypomáhá elektrické nebo magnetické pole, teplotní účinek apod. Jednotlivé materiály mají různé výhody a nevýhody, které je předurčují ke specifickým účelům. Zatím nejvíce používané jsou fotografické desky, jejichž výhodou je vysoká citlivost a naopak nevýhodou nutnost dodatečného fotochemického zpracování, což zabraňuje studiu v reálném čase.

Vysoké požadavky se kladou na světelné zdroje pro holografii. Tyto požadavky splňují kontinuální lasery, u nichž je nutno omezit příčné kmitové vidy až na základní TEM<sub>00</sub>. Tato úprava však není nijak obtížná. Kontinuální lasery však mají poměrně malý výkon, a proto se prosazují stále více impulsní lasery na pevných látkách. Jejich úprava pro holografii je však velmi náročná a předpokládá především aktivní krystaly velmi vysoké kvality.

### **Aplikácia holografie v geo-vedách a príbuzných odboroch**

Uvedenie holografických metód do geologických a mineralogických vied je dnes ba v štádiu zrodu, je to však oblasť veľmi perspektívna. Uvedieme niekoľko príkladov možných aplikácií:

#### **Laserová holografia**

1. *Holografická interferometria.* Jednou z najrozšírenejších aplikácií holografie je holografická interferometria. Pomocou nej sa študujú malé rozdiely v tvare predmetov.

Ak sa na tú istú citlivú dosku zaznamená najprv hologram daného predmetu a potom ešte raz pred vyvolaním hologramu toho istého predmetu, ktorý je však nepatrne zmenený vo svojom tvare, potom pri rekonštrukcii sa rekonštruujú súčasne obidve vlny, ktoré spolu interferujú, čím vznikajú interferenčné pružky, ktoré charakterizujú uskutočnenú deformáciu. Táto metóda sa nazýva metódou dvojitého osvitu a dovoľuje napr. študovať umelý rast kryštálov.

Iným druhom holografickej interferometrie je metóda kontinuálneho osvitu. Táto metóda je vhodná pri štúdiu vibrácie predmetov, rovnomerného pohybu atp.

Všetky metódy holografickej interferometrie možno použiť v mikroskopickom meradle za použitia holografického mikroskopu, ktorého vývoj úspešne prebieha (G. W. STROKE 1969).

Holograficky možno vytvárať aj vrstevnice na predmetoch, ktorých intenzitný kontrast a tvary nedovoľujú vystihnúť ich priestorovú členitosť konvenčnými metódami. Holograficky možno pokryť takýto objekt sieťou priesečnic rovnobežných ekvidistačných rovín s povrchom predmetu. Túto metodiku možno napr. využiť

aj na presné a rýchle zisťovanie rozmerov kryštálov, alebo rozmerov mikroindentácií pri meraní mikrotvrdości minerálov.

2. *Holografická stereometria*. Na holografický zaznamenaných modeloch je možno veľmi názorne demonštrovať priestorové tvary zložitých kryštalografických mriežok a sietí. Na týchto modeloch možno ľahko zisťovať aj priestorové parametre daných útvarov a robiť porovnávacie štúdiá.

3. *Holografická „mikroskopia„*. Touto metódou možno dosiahnuť aj zväčšenie obrazu pri rekonštrukcii. Vhodnou voľbou rekonštrukčnej vlny možno napr. zväčšiť obraz malého modelu na veľkosť skutočného objektu alebo použiť túto metódu ako „bezmikroskopickú,, mikroskopiu.

4. *Objemový záznam rýchlo prebiehajúcich dejov či statických sústav*. Pri petrurgických experimentoch je často potrebné sekvenčné snímanie rýchlo prebiehajúcich dejov. Pri holografickom zázname ich možno registrovať veľkou rýchlosťou (I. T. BARTLETT — R. J. ADAMS 1972). Počas rekonštrukcie možno zaostriť každú registrovanú časticu, čo má veľký význam aj pri zrnitostnej analýze aerosólov, minerálov v rmute alebo disperzných sústav. V súčasnosti možno pracovať s objemom do 33 tisíc mm<sup>3</sup>.

5. *Filtračné metódy*. Pri spoznávaní konfigurácie, korekcie analyzovaných údajov, pri extrakcii podstatných (hľadaných) údajov z celkového snímaného obrazu a filtrácii šumu z obyčajných fotografických snímok údaje dôležité iba z určitých vybraných hľadísk.

5b. *Spoznávanie útvarov a konfigurácií*. Umožňuje spoznávať hľadané priestorové tvary (v geológii) alebo určité minerálne tvary (v mineralógii a úpravníctve). Uľahčila by sa tým napr. modálna a zrnitostná analýza. V spojení so sekundárnym elektronickým spracovaním získaných údajov by bolo možno urýchliť a zjednodušiť aj automatickú obrazovú analýzu.

5ba. *Holografický korelátor*. Umožňuje poloautomaticky zisťovať zhodnosť porovnávaných konfigurácií (kryštalografických tvarov, geologických útvarov, vrás, minerálnych útvarov atď.) (E. S. BARREKETTE at al. 1971).

## Akustická, ultrasonická a mikrovlnová holografia

Okrem laserovej holografie sú známe aj iné druhy záznamov, ktoré možno úspešne využiť v geologicko-mineralogickej praxi. Rozlišovacia schopnosť týchto metód je nižšia (E. E. ALDRIGE 1970) ako pri laserovej alebo rtg holografie, preto sú vhodné na zobrazenie makroobjektov, napr. geologických alebo geografických celkov (radarová holografia použiteľná pri leteckom snímkovaní). Ultrasonická holografia sa môže použiť aj pri výskume vlastností hornín.

## Podakovanie

Autor ďakuje pracovníkom Laboratória pre výskum nerastných surovín Baníckej fakulty VŠT v Košiciach za spoluprácu pri zostavení 3. časti tohto článku.

## LITERATÚRA

- ALDRIDGE, E. E. 1970: Ultrasonic holography. (In: R. S. Sharpe Edit.). Acad. Press, London.  
BARTLETT, J. T. — ADAMS, R. J. 1972: Development of a holographic technique for sampling particles in moving aerosols. The Microscope, Vol. 20, 4 th q., pp. 375—384.  
BARREKETTE, E. S. et al. 1971: Applications of holography. Plenum Press, New York.  
GÁBOR, D. et al. 1971: Holography. Science, Vol. 173, 2 July, pp. 11—23.  
STROKE, G. W. 1969: An introduction to coherent optics and holography, Acad. Press, New York.



## Praktické problémy při vyhodnocování struktur přímkovým rozbořem

(5 obr. a 2 fot. v textě)

LADISLAV HAVEL\*

### Some practical problems in determination of mineral structures by lineal analysis

The paper discusses 2 aspects of stereometric analysis — the sample preparation and the techniques of linear analysis.

The linear analysis is based on the measurement and sorting of intercept lengths of particles with a linear grid. The accuracy of the analysis depends on the range of the measured values, on the microscope resolution and the skill of the operator.

The sensitivity of a microscopic assemblage depends also on the volume% of the investigated phase, the colour and brightness of the analysed material, the color filtering possibilities, and on the shape of the investigated phase.

An example of the evaluation is given (a W-Ag structure) using a special measuring apparatus and the results are compared with that obtained by other methods.

Nejpoužívanější způsob kvantitativního vyhodnocování struktur je přímkový rozbor, prováděný buď přímo na výbrusech za pomoci zvláštních zařízení, nebo na mikrosnímčích, na něž se narýsuje síť rovnoběžek a stanoví se počet, velikostní podíl a rozložení velikosti úseků přímků, vytknutých útvary jedné složky. Je popsán postup měření, použité pomůcky a jsou diskutovány praktické problémy, které určují spolehlivost rozboru.

### Postup měření

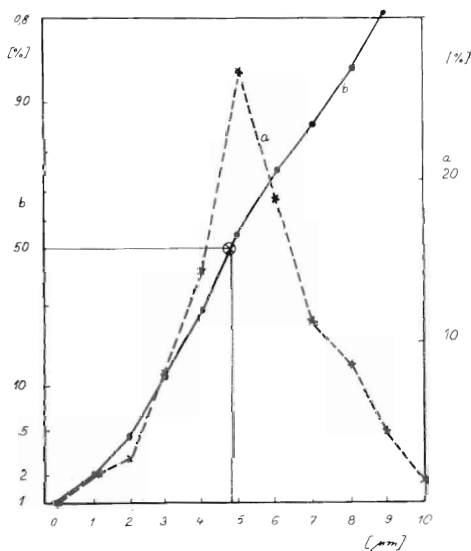
Máme-li hodnotit prostorově rovnoměrnou (neusměrněnou) strukturu, můžeme zvolit rovinu pozorování libovolně a síť rovnoběžek, na kterých budeme měřit, můžeme na ni položit taktéž libovolným směrem. U struktury s nerovnoměrnými (orientovanými) útvary musíme k této skutečnosti přihlídnout jak při volbě řezu, tak při pokládání sítě. |1|, |2|.

Na snímky narýsuje zvolenou síť. Stanovíme si pravděpodobnost, s jakou přesností chceme měřit, a pak podle matematické statistiky určíme délku přímků, na kterých budeme měřit.

Proměřením úseček vytknutých průsečíky sítě s hranicemi jednotlivých útvarů vyšetřované složky dostaneme objemový podíl a rozložení velikostí úseků útvarů daných složek. Tyto údaje spolu se stanovením počtu vyšetřovaných útvarů na jednotce přímků a plochy poskytnou výchozí hodnoty pro určení struktury středními hod-

\* Ing. Ladislav Havel, ČKD Polovodiče, Budějovická 5, Praha 4.

notami podle Z. MINISTRA (1971). Rozložení velikostí úseků znázornujeme graficky křivkou součtové četnosti, kterou vyjadřujeme v takových souřadnicích, aby výsledná čára byla blízká přímce (H. E. EXNER 1957). Určujícími hodnotami je pak plocha bodu  $d_{50}$  a sklon křivky (Z. MINISTR 1973, H. LADSPERSKÝ — V. TOPINKA 1973) (obr. 1).



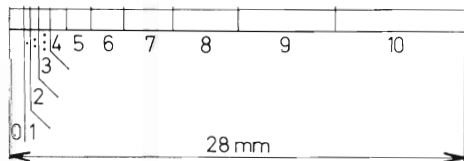
Obr. 1. Rozdíl mezi křivkou četnosti a součtovou křivkou četnosti

a) křivka četnosti rozložení úseků útvarů (y stupnice vpravo), b) součtová křivka četnosti rozložení úseků útvarů téhož souboru hodnot (y stupnice vlevo) — lze z ní vyčíst bod  $d_{2.2}$

Fig. 1. The Section size distribution curve (a); (b) the cumulative section size distribution curve for the same set of data; this curve enables the reading of the  $d_{50}$  point.

### Měřicí pomůcky

Nejjednodušší, ale nejpracnější způsob vyhodnocování je měření milimetrovým měřítkem, kterým odměřujeme úsečky vytknuté průsečíky přímky s hranicemi částic. Naměřené hodnoty se zpracují běžnými statistickými metodami. Značné zrychlení rozboru umožňuje měřítko ke stanovení velikostní třídy. Obvykle se používá geometrické stupnice s kvocientem  $\sqrt{2}$  (obr. 2).



Obr. 2. Měřítke ke stanovení velikostní třídy, které je dáno kvocientem  $\sqrt{2}$

Fig. 2. The  $\sqrt{2}$  progression scale.

Další usnadnění práce nám poskytuje tzv. komparátor, dodávaný jako příslušenství k přístroji Mikrometa (vyrábí Chirana, Modřany) na vyhodnocování laueogramů. Tento přístroj je vybaven lupou, měřítkem s noniem a prosvětlovačí podložkou, takže provádění rozboru je pohodlnější, rychlejší a získané hodnoty jsou přesnější. V naší laboratoři se používá řadu let.

Nejlépeším u nás dostupným přístrojem je poloautomatický analyzátor Chemos, vyvinutý ve Výzkumném ústavu chemických zařízení, Praha, vyráběný v několika obměnách, z nichž nejvýhodnější je typ PA 31 se stupnicí odstupňovanou kvocientem  $\sqrt{2}$ .

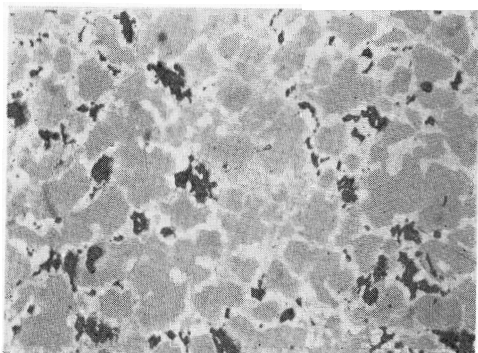


Velmi výhodné jsou poloautomatické přístroje, které umožňují rozbor přímo na výbrusu. Fischmeisterův lineární analyzátor umožňuje např. třídění velikosti úseků až šesti složek současně.

Nejrychlejší jsou samočinné přístroje, např. Quantimety, které však jsou choulostivé na zacházení, náročné na obsluhu a drahé. Proto jsou pro mnohé laboratoře nedostupné.

### Zdroje chyb při přímkovém rozboru

Jedním z nejdůležitějších činitelů, na němž závisí přesnost rozboru, je jakost přípravy výbrusu. Výbrusy určené ke kvantitativnímu rozboru musí být dokonale rovné a strukturní složky musí být dobře rozlišitelné. Broušením, leštěním a následujícím leptáním dochází zejména u hornin s nestejnorodými složkami k tomu, že měkčí složky ubývá rychleji, vzorek pak není rovný a hranice mezi jednotlivými útvary jsou neostře a zdánlivě rozšířeny (obr. 3 a 4). Tomu lze odpomoci jemným broušením a leštěním vzorku několika diamantovými pastami na vhodné podložce. Vhodné jsou pasty o odstupňované zrnitosti 7, 3 a 1  $\mu\text{m}$ . Jako podložku používáme buď plš napojenou směsí parafinů, nebo bronzový kotouč potažený nylonovou tkaninou. Výbrus nakonec krátce přešetíme suspenzí  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na umělém semiši. Vzorek leptáme co nejméně.



Obr. 3. Snímek struktury materiálu, který ještě lze kvantitativně hodnotit

Fig. 3. Micrograph of a structure which is still suitable for quantitative measurement.

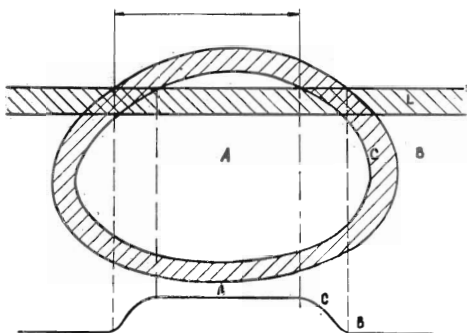


Obr. 4. Snímek struktury materiálu, který již nelze kvantitativně hodnotit

Fig. 4. Micrograph of a structure unsuitable for quantitative measurement

Velmi výrazným faktorem, který musíme brát v úvahu, je *rozlišovací schopnost mikroskopu*. Velikost nejmenších částic, které můžeme při určitém zvětšení vidět, je dána rozlišovací schopností použitého objektivu. Prvá třída geometrické řady je širší a nezačíná nulou, ale hodnotou  $d = \lambda_c A$  u kolmého osvětlení a  $d = \lambda_c 2A$  u osvětlení šikmého, kde  $\lambda$  je vlnová délka použitého světla a  $A$  je apertura objektivu.

Při měření na mikrofotografii používáme formátu snímku nejméně  $9 \times 12$  cm, s přesně určeným zvětšením a narýsovanou sítí přímek. Je nutno použít takové zvětšení, aby nejmenší vyšetřované útvary měli velikost asi 1 mm (např. mikronové útvary – zvětšení 1000 x). Protože každá přímka má určitou tloušťku, měříme

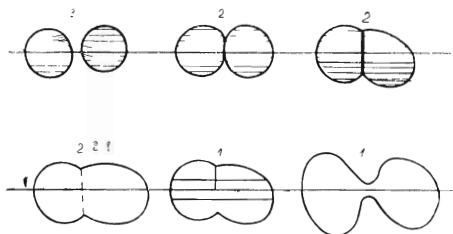


Obr. 5. U tvrdé částice (A) v měkkém podkladu (B) vzniká široká hraniční čára (C). Protne-li ji přímka (L), měříme na horním okraji přímky z levé strany (kótovaný úsek)

Fig. 5. The illustration of a broad transition line (C) formed by a hard particle (A) in a soft matrix (B). If this line is intersected by a physical line (L), the upper edge of this line should be measured starting at the left.

na její horní hraně a za průsečík hranic útvaru s přímkou považujeme ten bod, kde levý okraj hraničních čar protíná horní hranu přímky (obr. 5). Vyloučíme tak z měření značný zdroj chyb. Malé úseky první a druhé třídy ( $d - 0,88; 0,88 - 1,25$ ) měříme obzvláště pečlivě, u větších úseků není nebezpečí, že se dopustíme tak veliké chyby.

Další problém vzniká při *stanovení počtu útvarů*, tvoří-li útvary seskupení a shluky. Některé útvary jsou od sebe odděleny útvary jiného druhu, jiné se dotýkají v jednom bodě a další určitou plochou, přičemž hranice je zřetelná. U těchto útvarů nejsme na rozpacích, že jde o útvary dva. Může se ale stát, že zřetelná hranice mezi nimi mizí (obr. 6) nebo je nezřetelná, tzn., že tloušťka hraniční čáry mezi útvary je na hra-



Obr. 6. Útvary protaté přímkou.

U prvních tří případů lze jasně poznat, že jde o útvary dva, čtvrtý případ je sporný, pátý a šestý hodnotíme jako útvar jeden

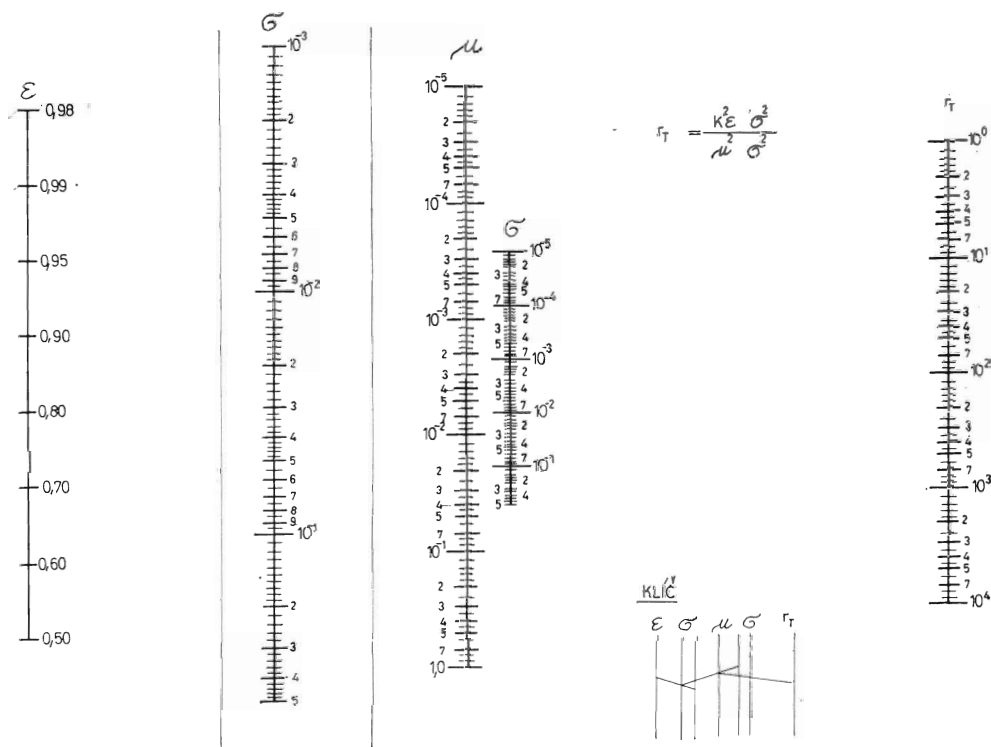
Fig. 6. Various types of objects intersected by a physical line. In the first three cases it is clear that they are two single grains, in the fourth case it is questionable, and in the fifth and sixth case they should be considered as one grain.

nici rozlišovací schopnosti mikroskopu. Pracovník, který ovládá přístroj, hodnotí na rozdíl od samočinného přístroje strukturní seskupení útvarů citlivěji, neboť přihlíží současně k jeho tvaru, odstínění či zabarvení. I když ani pak nelze vždy dosáhnout jednoznačného rozlišení, je výsledek takového rozboru poloautomatem často bližší skutečnosti než výsledky z automatických přístrojů.

Jiným problémem bývá, je-li černobílé nebo barevné odlišení dvou nebo více druhů útvarů velmi malé. Např. hodnotíme-li soustavu  $W - Ag - \text{pór}$  a chceme stanovit podíl Ag ve vzorku, pak po naleptání vzorku roztokem jódu v alkoholu zbarvíme Ag na tmavohnědo. Na snímku však tato barva splyne s černými póry. Naleptáme-li vzorek peroxidem vodíku s amoniakem, musíme vedle sebe hodnotit bílé stříbro a světle šedý wolfram — též dvě velmi špatně rozlišitelné barvy. Provedeme proto na takto naleptaném vzorku rozbor pórovitosti, vzorek přeleptáme jódem a vyhodnotíme: a) wolfram a b) stříbro + póry. Oba rozborů od sebe odečteme a získáme výsledek, který je blízký skutečnému podílu stříbra ve vzorku.

Hodnotíme-li *soustavu materiál – pór*, pak i když máme póry vyplněny zalévací hmotou, měříme s chybami 2–5 % proti výsledkům získaným jinými metodami, protože malé póry se leštěním zavírají a velké se zvětšují zaoblením svých okrajů.

Bylo naměřeno 1100 hodnot na čáře dlouhé 10 246,2 mm při zvětšení 2000 x, tj. 5,12 mm ve skutečnosti. Hodnocená plocha byla 462 cm<sup>2</sup> na snímku, tj. 28,9 μm<sup>2</sup>. Protože vzorek byl po celé ploše homogenní, mohli jsme si dovolit hodnotit výsledky z tak malé plochy. Vzorek měl 5,20% pórovitosti, která byla stanovena přímkovým rozbořem a ověřena výpočtem z rozdílu skutečné a vypočtené váhy vzorku (5,25 %). Objemové procento stříbra + póru bylo 21,6 %; po odečtení 5,20% pórovitosti zbývá 16,4 % Ag — přepočteno na váhová procenta dává 9,65 % Ag. Chemickou analýzou téhož vzorku pak bylo stanoveno 10,2 % Ag.



Obr. 7. Nomogram vyjadřující vztah mezi počtem ( $r_H$ ) položení přímky nebo soustavy přímek celkové délky T na obraz struktury, požadovanou přesností a spolehlivostí příslušného odhadu, kde  $r_H$  je počet položené přímky délky T (mm),  $\sigma^1$  je rozptyl náhodně proměnného odhadu podílu p,  $\mu$  je střední hodnota podílu/mm<sup>2</sup> [mm<sup>2</sup>],  $\delta$  je volitelná mez, v níž se s volitelnou pravděpodobností  $\varepsilon$  bude vyskytovat relativní chyba podílu p.

Kde  $K\varepsilon$  je součinitel spolehlivosti daný volitelnou pravděpodobností  $\varepsilon$ .

Fig. 7. The nomogram of the relation between the number  $r_H$  of lines used for lineal analysis or of a line grid of a total length T and the required accuracy and reliability of the analysis;  $\varepsilon^1$  is the variance

$\mu$  is the mean value of line fractions per mm<sup>2</sup> [mm<sup>2</sup>]

$\delta$  is a limit into which the relative error of p would fall with a probability  $\varepsilon$ .

$K\varepsilon$  is a coefficient of reliability given by the chosen probability  $\varepsilon$ .

Před započítáním rozboru jsme stanovili 80 % jistotu, že chyba ve stanovení nebude větší než 5 %, a podle toho jsme pak stanovili z nomogramu celkovou délku všech přímků měření (V. HORÁLEK 1963) (obr. 7). Po dosažení mezní hodnoty pro velikost chyby dostaneme 17,8 % objemových Ag a z toho vypočteme 10,3 % váhových. Chemické stanovení leží v tomto intervalu, a naměřená hodnota mu tedy v mezích zvolené přesnosti odpovídá.

## Závěr

Cílem práce je upozornit na nejčastější a nejzávažnější chyby, které se v praxi vyskytují a které lze vyloučit a tím dosáhnout při vyhodnocování struktur přímkovým rozbořem velmi dobrých výsledků i při použití jednoduchých přístrojů nebo poloautomatů ovládaných pracovníkem.

## LITERATURA

- MINISTR, Z. 1971: Über die Bestimmung von Parametern ebener und räumlicher Gefüge mit Hilfe des spezifischen Umfang bzw. der spezifischen Oberfläche der Gefügebestandteile. *Praktische Metallografie*, B. 6—7.
- MINISTR, Z. 1973: Nová metoda stanovení dvou a třírozměrných strukturálních parametrů. *Mineralia slov.*, 5, č. 18.
- LANDSPERSKÝ, H. — TOPINKA, V. 1973: Stanovení skutečného rozložení velikosti kulových útvarů na základě přímkové a plošné analýzy. *Mineralia slov.*, 5, č. 18.
- SALTYKOV, S. A. 1970: *Stereometrická metalografie*. SNTL, Praha.

## Application of spark source mass spectrography for high sensitivity survey analysis of minerals and rocks

ISTVÁN CORNIDES\*

### Použitie hmotovej spektrografie pre presnú analýzu minerálov a hornín

Jednou zo základných metód pri prieskumných prácach v geológii je chemická analýza veľkého počtu vzoriek. Dnešné požiadavky geochemického výskumu, ako aj fakt, že už možno úspešne upravovať aj rudy obsahujúce užitočné prvky v stopových množstvách (komplexná úprava na viaceré prvky), si vyžadujú analytickú metódu s veľmi vysokou senzitivitou. Hmotová spektrografia je jedna z najefektívnejších metód na tieto účely, pretože jej senzitivita sa pohybuje v oblasti 1 ppb ( $1 : 10^9$ ) pre skoro všetky prvky periodickej sústavy.

Práca podáva charakteristiku tejto metódy a pojednáva o výsledkoch jej aplikácie na typické problémy v odbore geológie, mineralógie a technológie.

As one encounters the term *mass spectrography* in scientific papers, technical guides or conference programs, the names of Thomson and Aston will certainly emerge from one's memory, and one will remember the story told to one at school about the brilliant discovery of the neon isotopes by the parabola spectrograph and the splendid verification of Einstein's mass-energy relation by high precision measurements of nuclear masses.

Beside these and other scientific achievements mass spectrometry became an important tool of industry as well. About twenty years ago the first series of commercial mass spectrometers started work in petroleum refineries and since that time their use was extended to many other branches of the industry.

Mass spectroscopy is essentially an *analytical* method. A representative sample of the material to be analyzed is converted, if necessary, to vapour and ionized. The ions, forming a narrow beam, are separated according to their masses by an appropriate electromagnetic field, and then their quantities are measured separately.

All this is well known even to non-specialists. Let us consider some important features of the method. First of all, its universal character is to be mentioned. It is capable to determine qualitatively and quantitatively any element or compound, the atoms or molecules of which can be detached and ionized. One of the most important units of a mass spectrometer is, therefore, the *ion source* in which the ionization takes place. Gases and vapours of fluids or solids, that readily evaporate, are ionized mostly by the use of bombardement by electrons. From solids that are insufficiently volatile, i. e. from inorganics, we get the ions in a spark maintained between two electrodes, one or both of which is manufactured from the solid to be

\*Dr. István Cornides, Hungarian Mining Research Institute, Budapest, Hungary

analyzed, or contains the powder of it. This is the spark ion source, giving the name „*spark source mass spectrography*„, to be mass spectroscopic elemental analysis of solids.

The used type of the ion source specifies the type of the analyzer and the method of detection as well. To separate the ions of homogeneous energy but different mass from a gas ion source it is sufficient to deviate them by a single magnetic field that also greatly reduces their spread in their direction (direction focusing or *single focusing* analyzer). On the other hand, the considerable energy spread of ions from a spark source requires an electric and a subsequent magnetic deflection to focus the ions of a given mass, but different direction and energy, to a common point (*double focusing* analyzer). Quantitative detection of the ions is most conveniently accomplished by the use of a collector electrode and the measuring of the ion current reaching it (*mass spectrometry*). The highly unstable ion current of the spark source, however, makes the use of photographic detection of integrating character necessary (*mass spectrography*), and it is only recently that successful attempts are being made to replace the photoplate of the spark source instruments by the conventional electrical detecting system.

Returning to the characteristic features of the mass spectroscopic method, the following can be summarized:

Universal character: overall elemental coverage.

High and uniform sensitivity: detection limit near to 1 ppb throughout the periodic system.

Simple sample preparation and measuring process: the same measuring conditions and pretreatment for all elements (60 or more, if necessary).

Good linearity in wide concentration range: easy calibration by using standards.

Simple sample handling: relatively high speed and not much danger of contamination.

Relatively simple spectrum: good possibility to computerize the complete evaluation process.

All these features make spark source mass spectrography a very attractive method for mineral sciences and technology. The present-day geological research, the detection of local or general geochemical regularities, the determination of geochemical indicator elements or the microelemental composition of soils make necessary to carry out high sensitivity survey analyses of an extensive number of rock and mineral samples, covering really the whole periodic system. It is to be considered as well, that nowadays exploitation of minerals containing only a very low concentration level of the useful elements (e. g. rare earths) may also be profitable, often by the complex processing of several elements (I. CORNIDES 1969).

In comparison with the favourable characteristics of the spark source mass spectrographic analysis mentioned above, the *accuracy* of the method is not yet satisfactory. The main limit is imposed by some inherent properties of the photoemulsions, due to which the general reproducibility of the routine measurements is not better than 10 %, it may be worse than 20 %, and even in the case of very careful measurements and evaluation, the limit is about 5 %. As an example, in Table 1. we present the concentration values of some impurities of the same vanadium sample determined from four different sets of mass spectra obtained on two photoplates by subsequent series of expositions. The instrument used was the Japanese JEOL JMS-01BM-2 type mass spectrograph installed at our Institute.

The introduction of a well elaborated *electrical detection system* is expected to bring about a substantial improvement in accuracy. To get just an indication of the possibilities of this development we determined the vanadium isotope ratio electrically by the simple scanning method, i. e. by a procedure of very moderate precision. In spite of this fact, the result obtained, where

$$^{50}\text{V}/^{51}\text{V} = 0,00247$$

the absolute error is only 0,000065, i. e. 2,6 %, when compared with the value 0.002405 accepted by the IUPAC. Accuracies of 1 %, and even 0.5 % were reported as results of tests performed by the much more refined peak switching method.

Reproducibility is, of course, influenced by the degree of the inhomogeneity of the sample. This type of uncertainty can be, however, fairly reduced by consuming an appropriate amount of the sample during the sparking time of the analysis, but on the other hand, sometimes it is to be taken as an advantage that due to the high sensitivity of the mass spectrograph it is possible to detect the inhomogeneities of the material analysed at least to some extent.

The *reliability* of the results of mass spectrographic analysis may be decreased, especially at low concentration levels, by the superposition of two or more spectrum lines of the same nominal mass (i. e. the same mass number). If sufficient resolution is available (a value of 10 000 is attainable) the solution of the problem is to identify correctly the individual lines of the doublets, triplets, etc. This can be done rather simply in the case of the impurity analyses of high purity metals. Rock samples, on the other hand, containing nearly all elements of the periodic system- and many of them at high concentration levels- have mass spectra of much higher line density. To the spectral lines of the numerous singly and multiply ionized atoms (isotopes), lines of molecules such as oxides, carbides etc. are added, and it really requires very great skill and careful considerations to select the appropriate lines for analysis.

Taylor was the first, who investigated in detail the applicability of spark source mass spectrography in *geochemistry* (S. R. TAYLOR 1965). To control the accuracy and reproducibility of the method he first compared the data obtained from the standard rock samples G-1 and W-1 by mass spectrography with data obtained by other methods, and, secondly, he compared two sets of mass spectroscopic data that were obtained from the same samples at different times with about 5 months difference. The agreement between the mass spectrographic and other data was satisfactory, and the two sets of mass spectrographic data have shown a  $\pm 10\%$  general reproducibility, and the agreement for two thirds of the data was better than 10 %, and for 95 % of them better than 20 %. In both cases data for 34 elements in the concentration range of 0.1 to 1000 ppm were compared.

Similar investigation of the W-1 standard was carried out by Nicholls and coworkers (G. D. NICHOLLS 1967) Due to a very careful electrode preparation technique and to the application of rhenium as internal standard, the precision attained was  $\pm 5\%$  or somewhat better. A detailed comparison of their mass spectrographic data with the generally accepted values and with values obtained by other methods has been presented in tables, a part of which is reproduced in our Table 2.

Carver and Johnson also emphasized the excellent suitability of spark source mass spectrography to geological sample analysis at any concentration level (R. D. CARVER, et. al 1968). We must add that favourable findings were made well before electrical detection in spark source mass spectrography was used. Now we have

Table 1

Plate —exposition	Element	Si	Ti	Cr	Mo
			percentage (weight)		
1		0,0115	0,0169	0,00292	0,0809
2—1		0,0117	0,0167	0,00336	0,0834
2—2		0,0127	0,0182	0,00336	0,0723
2—3		0,0114	0,0190	0,00292	0,0764
Average		0,0118	0,0177	0,00313	0,0783
Standard deviation		0,000596	0,00109	0,000343	0,00491
Standard dev. %		5,05 %	6,17 %	7,76 %	6,27 %

Table 2

Element	Concentration values (ppm)		Other results (ppm) (in parentheses the method used)
	Nicholls et al., MS	accepted	
As	2,38	1,8 ... 2,53	2,24 (neutron activation) 2,38 (neutron activation)
Ba	145	127 ... 225	134 ... 226 (optical spectrography)
Ce	17,7	70	24,3 (neutron activation) 15,1 (neutron activation)
Co	42	35 ... 55	43 (colorimetry) 53 (x-ray fluorescence)
Cr	98	92 ... 165	25 ... 50 (optical spectrography) 113 (x-ray fluorescence) 116,3 (neutron activation) 110 ... 144 (optical spectrography)
Cs	0,95	0,45 ... 1,1	no data
Cu	110	91 ... 153	109 (colorimetry) 118 (atomic absorption) 110 (x-ray fluorescence) 110 (neutron activation)
Dy	3,89	no data	3,3 (neutron activation) 4,38 (neutron activation)
Eu	1,20	no data	1,29 (neutron activation) 1,09 (neutron activation) 1,12 (neutron activation)
Ge	1,6	1,6	1,6 (chemical assay) 1,45 (opt. spectrography) 1,7 (neutron activation)
Hf	0,93	no data	no data



one reason more to accept the statement of Nicholls and coworkers who found the belief that mass spectrography is one of the most valuable analytical techniques available to a geochemist, justified.

#### REFERENCES

- CARVER, R. D. — JOHNSON, P. G. 1968: Use of spark source massspectrography for the general analysis of geological samples. *Applied Spectroscopy*, Vol. 22, No. 5, pp. 143—161.
- CORNIDES, I. 1969: Application of mass spectroscopy in the research work of geology and mining. *Publ. Hung. Mining Res. Inst.*, No. 12, pp. 27—31.
- NICHOLS, G. D., et al. 1967: Precision and accuracy in trace element analysis of geological materials using solid source spark mass spectrography. *Anal. Chem.*, Vol. 39, No. 6, pp. 584—588.
- TAYLOR, S. R. 1965: Geochemical analysis by spark source mass spectrography: *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 29, No. 12, pp. 1243—1261.



## Hodnocení disperzity práškových minerálních látek na Coulterově počítači částic s vyhodnocením výsledků na samočinném počítači

(3 obr. v textě)

JAN VÍTEK \*

### Assessment of the dispersity of powdered minerals on the Coulter Counter

The determination of the size distribution of powdered minerals is often very important for both scientific and technological research.

The presented paper describes briefly the Coulter Particle Counter and its possible uses in the analysis of powdered minerals, both natural and artificial.

Finally the use of the computer processing of the Counter output data is discussed together with specific examples.

Hodnocení disperzity práškových minerálních látek má značný význam pro výzkumné účely i pro technickou praxi. Práškové minerály, přicházející k hodnocení, mohou být buďto původu přírodního, nebo mohou být připraveny uměle. Tento druhý případ je obzvláště důležitý pro analytické hodnocení minerálních látek.

Rada analytických metod, používaných běžně k hodnocení minerálních materiálů, vyžaduje totiž předchozí rozdrčení nebo rozemletí kusových vzorků na prach určité jemnosti, aby analytická stanovení byla dostatečně reprodukovatelná nebo v některých případech dokonce vůbec proveditelná. V řadě případů závisí výsledky stanovení značně na dosaženém stupni jemnosti připraveného prachu. Jako příklad je možno uvést metodu diferenční termické analýzy, kde výsledky stanovení obsahu jednotlivých minerálů v daném materiálu jsou významně závislé na velikosti zrna (E. ŘIHÁKOVÁ et al. 1970). Stejná situace je i při kvantitativním stanovení mineralogických složek práškových materiálů při použití rtg.-difrakční metody (H. MACHÁČEK 1967).

V technické praxi je často nutno znát údaje o disperzitě práškových materiálů, ať již přírodních, nebo upravených, pro jejich zpracování a využití v technologických procesech. Na velikosti zrn zpracovaných látek závisí rychlost rozpouštění, reakční rychlosti, katalytické účinky apod. Údaje o disperzitě materiálů jsou v mnoha případech kontrolou účinnosti některých zařízení a technologických pochodů (jako např. u mlýnů, různých druhů separátorů apod.).

Dosavadní způsoby, kterými jsou získávány údaje o distribuci velikosti částic práškových materiálů, mají řadu nevýhod.

Např. u metod mikroskopických je hodnocen pouze obrys částic, což vede k chybám při jejich rozdílném tvaru, nehledě na to, že je možno proměřit pouze relativně malý počet částic s ohledem na velkou pracnost individuálního vyhodnocování.

\* Ing. Jan Vítek, CSc., Vědeckovýzkumný uhelný ústav, Ostrava-Radvanice

Podstatným krokem vpřed je za této situace Coulterova metoda pro hodnocení počtu a velikosti částic (W. COULTER 1956). Ježto o principu a možnostech použití této metody existuje již řada prací (O. A. ULRICH 1960, B. A. BBATCH 1964, J. BERSSE-FORD — W. CARR — G. A. LOMBARD 1966), včetně kritického posouzení této metody (T. ALLEN 1966, J. ŠIMEČEK 1967, K. R. SCHRAG 1970), je v rámci této práce podán pouze velmi stručný popis.

Princip metody je následující. Připraví se suspenze vzorku prachu o vhodné zvolené koncentraci v roztoku vhodného elektrolytu. Tato suspenze se nasává do speciální trysky s otvorem o rozměru řádově  $10^2 \mu\text{m}$ , na který je přiváděn elektrický proud pomocí dvou elektrod, umístěných vně a uvnitř trysky.

Intenzita procházejícího elektrického proudu je závislá na elektrickém odporu mezi oběma elektrodami, ponořenými ve vodivé suspenzi. Elektrický odpor okruhu je závislý prakticky pouze na elektrickém odporu samotného otvoru trysky. Pokud je tento odpor zcela vyplněn čistým elektrolytem, má hodnota elektrického odporu, a tedy i procházejícího proudu, konstantní výši. V okamžiku, kdy se do otvoru trysky nasaje prachová částice, vytlačí se z otvoru ekvivalentní objem elektrolytu, který je nahrazen hmotou částice. Vzhledem k tomu, že měrný elektrický odpor prachové částice se obecně liší od měrného elektrického odporu elektrolytu, změní se v době průchodu částice na okamžik hodnota elektrického odporu mezi elektrodami a ta vyvolá změnu procházejícího elektrického proudu. Změny elektrických veličin, které jsou velmi malé, se v elektronické části Coulterova počítače zesilují a vyhodnocují. Průchod každé částice způsobí změnu elektrických veličin, která se projeví jako okamžitá výchylka. Výchylka je přímo úměrná velikosti prošlé částice, pokud jsou dodrženy optimální podmínky stanovení. Vztah mezi velikostí částice a velikostí elektrické výchylky se určuje kalibrací přístroje. Zařízení umožňuje registrovat ve zvoleném objemu suspenze počet částic větších než nastavená a v průběhu měření v mezích rozsahu přístroje libovolně měnitelná minimální (tzv. prahová) hodnota. Takto je umožněno hodnotit počet i velikost jednotlivých částic.

Metoda je použitelná pro hodnocení částic velikosti cca od  $1 \mu\text{m}$  do řádově  $10^2 \mu\text{m}$ . Počet částic k proměření disperzity jednoho vzorku je závislý na koncentraci suspenze, zpracovaném objemu a počtu opakování. U běžných měření se pohybuje zpravidla okolo  $10^6$ .

### Základní matematické vztahy pro hodnocení výsledků

Předpokládejme, že kulová částice o průměru  $d$  vstoupí do otvoru trysky počítače. Pro výpočet transformujme tvar částice z kulového na válcový se stejným objemem, kde

$ad$  = výška válce, shodná s délkou otvoru trysky,

$bd$  = průměr válce,

$D$  = plocha kruhového otvoru trysky,

$p$  = měrný elektrický odpor částice,

$p_0$  = měrný elektrický odpor elektrolytu.

Pak elektrický odpor částice v teoretickém válcovém tvaru bude

$$R_1 = \frac{pad}{(\pi/4) b^2 d^2} \quad (1)$$

a odpor zbylé části otvoru trysky, vyplněné čistým elektrolytem

$$R_2 = \frac{p_0 ad}{(\pi/4)(D^2 - b^2d^2)}. \quad (2)$$

Celkový elektrický odpor otvoru trysky za přítomnosti částice bude tedy

$$R_3 = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}. \quad (3)$$

Celkový elektrický odpor otvoru trysky bez přítomnosti částice je

$$R_0 = \frac{p_0 ad}{(\pi/4) D^2}. \quad (4)$$

Změna elektrického odporu, způsobená vniknutím částice do otvoru trysky, bude tedy

$$\Delta R = R_3 - R_0 \quad (5)$$

t j. po dosazení a zjednodušení

$$\Delta R = \frac{p_0 a d^3 (1 - p_0/p)}{(\pi/4) D^4 \left[ \frac{1}{b^2} - \frac{d^2}{D} (1 - p_0/p) \right]}. \quad (6-7)$$

Výraz lze dále zjednodušit, přihlédneme-li k původnímu předpokladu, že částice kulového tvaru o průměru  $d$  byla nahrazena válcem stejného objemu, kde

$$\frac{\pi d^3}{6} = \frac{\pi b^2 d^2 ad}{4}, \quad (8)$$

z čehož vyplývá

$$1/b^2 = 1,5a \quad (9)$$

čili

$$\Delta R = \frac{4p_0}{\pi D^4} - \frac{d^3}{\frac{1,5}{1 - p/p_0} - \frac{d^2}{aD^2}}. \quad (10)$$

Vzhledem k tomu, že měření se provádí tak, aby

$\frac{d}{D} < 0,4$ , je možno výraz  $\frac{d^2}{aD^2}$  při  $a > 1$  zanedbat, čímž získáme vztah

$$\Delta R = d^3 \frac{4}{1,5 \pi D^4} p_0 (1 - p_0/p). \quad (11)$$

Je tedy změna elektrického odporu otvoru trysky, a v důsledku toho i výška pulsu, způsobená průchodem částice, přímo úměrná třetí mocnině průměru částice, tj. objemu částice.

Z rovnice (11) vyplývá, že výše pulsu je ještě funkcí hodnot elektrického odporu  $p$ ,  $p_0$ . Praktické zkušenosti však vedou k závěru, že výše pulsu je závislá pouze na měrném elektrickém odporu elektrolytu ( $p_0$ ). Elektrický odpor samotné hmoty částice téměř nehraje roli, protože je zanedbatelný oproti elektrickému odporu

povrchové vrstvy okludovaných plynů, resp. adsorbovaných smáčekel. Za těchto okolností je elektrický odpor částice jako celku v suspenzi téměř nezávislý na měrném elektrickém odporu její hmoty a je možno položit

$$p = \text{konst.} \quad (12)$$

pro různé druhy minerálních látek.

Tato skutečnost je nanejvýš příznivá, neboť umožňuje hodnocení různých druhů prachu a použitím téže kalibrační konstanty trysky podstatně zjednodušuje výpočetní práce a dovoluje zpracovat i materiály, jejichž měrný elektrický odpor není znám nebo je obtížně stanovitelný.

Vzhledem k širokému rozpětí výšky pulsů u jednotlivých typů prachu je nutno užívat různého stupně zesílení elektrických signálů. Toho se docíluje jednak nastavením jedné ze 6 volitelných hodnot zisku, kde koeficient zesílení tvoří u jednotlivých stupňů geometrickou řadu s kvocientem  $2^{0,5}$ , a dále nastavením 10 poloh elektrického proudu přiváděného na elektrody (kvocient zhruba 2). Prahovou hodnotu je možno nastavovat spojitě na stupnici dělené v relativních jednotkách 0 – 300. Platí zde vztah

$$d = k \sqrt[3]{t'F2^{3-G}} = k \sqrt[3]{t}, \quad (13)$$

kde  $d$  = průměr ekvivalentní kulové částice

$k$  = konstanta trysky zjištěná kalibrací

$t'$  = nastavená hodnota na stupnici prah. hodnot

$F$  = faktor závislý na intenzitě el. proudu

$G$  = faktor zisku

Z principu funkce Coulterova počítače vyplývá, že je možno při vhodném nastavení prvků zjistit počet částic přítomných v daném objemu suspenze, větších než je určitá zvolená spodní mez. Vztah mezi nastavenými prvky počítače a velikostí částic se zjišťuje kalibrací použité trysky za použití známého materiálu; pokud možno monodisperzního a s přibližně kulovým tvarem částic (nejlépe vyhovují rostlinné pyly a latexy). Pro praxi je výhodné, aby odečty byly pravidelně prováděny vždy pro tutéž vhodně zvolenou posloupnost prahových velikostí částic (tvořících např. aritmetickou nebo geometrickou řadu), kdy nastavení prvků počítače se určí dle vztahu (13).

Odečet se provádí pro každou zvolenou prahovou hodnotu několikrát, v oboru počtu částic  $10^3$  a více stačí 2 odečty, pokud se od sebe výrazněji neliší, v oboru počtu částic  $10^1 - 10^2$  podle potřeby cca 3 – 6 odečtů. Z naměřených hodnot se po eventuálním vyloučení údajů zatížených hrubou chybou vypočte aritmetický průměr, kterého se používá k dalším výpočtům.

U průměrného počtu částic se zavádějí 2 korekce, a to

a) odečítá se počet částic dané velikosti, přítomných v roztoku čistého elektrolytu, který se stanoví zvlášť provedeným odečtem, provedeným s čistým elektrolytem

za stejných podmínek jako u vlastního měření, a

b) zavádí se korekce na současný průchod 2 nebo více částic současně otvorem trysky (tzv. koincidence částic).

Zpracování korekce na koincidence částic vychází z počtu pravděpodobnosti. V závislosti na koncentraci suspenze prachových částic v elektrolytu a na objemu válcovitého otvoru trysky, citlivého na průchod částic, se stanoví pravděpodobnost současného výskytu 2 nebo více částic v tomto kritickém objemu a z ní se vypočte příslušná korekce.

Současný průchod 2 částic se přístrojem zaregistruje jako jediná výchylka, odpovídající zhruba součtu výchylek obou jednotlivých částic, což může znamenat buďto přírůstek, anebo naopak úbytek registrovaného počtu částic, a to podle velikosti koincidujících částic. Je-li např. počítáč nastaven na registraci částic o průměru minimálně  $d_0$ , pak při současném průchodu 2 částic o průměrech  $d_1, d_2$ , kde platí

$$d_1 > d_0, \quad d_2 > d_0,$$

je zaregistrována pouze jedna fiktivní větší částice místo dvou reálných částic, nastává tedy úbytek v počtu registrovaných částic. Tento jev je označován jako tzv. primární koincidence. Platí-li však

$$d_1 < d_0, \quad d_2 < d_0$$

a současně  $d_1^3 + d_2^3 > d_0^3$ , (14)

pak je zaregistrována 1 fiktivní, ve skutečnosti neexistující částice místo dvou reálných menších částic, které by při odděleném průchodu tryskou nebyly vůbec zaregistrovány, takže dochází naopak ke zvýšení počtu registrovaných částic a mluvíme o tzv. sekundární koincidence.

Obdobné poměry platí i pro průchod 3 nebo více částic současně otvorem trysky. K tomuto jevu dochází však při dodržení optimálních koncentrací suspenze již jen velmi zřídka. Místo podmínky (14) platí pak obdobně

$$d_1^3 + d_2^3 + \dots + d_n^3 > d_0^3. \quad (15)$$

Korekce odvozená pro primární koincidence se dá vyjádřit poměrně jednoduchým vztahem, sekundární koincidence se však obvykle zanedbává, a to jednak pro obtížnost matematického zpracování, jednak pro její poměrně malý vliv na výsledky.

Zavedením obou korekcí (tj. korekce na počet částic v čistém elektrolytu a korekce na primární koincidence) se pak výsledný počet částic upraví dle vztahu

$$n_{kor} = n_{pr} + Qn_{pr}^2 - n_{e1}, \quad (16)$$

kde  $n_{kor}$  = korigovaný počet částic

$n_{pr}$  = původní průměrný počet částic

$Q$  = konstanta, vystihující stupeň primární koincidence, závislá na podmínkách měření

$n_{e1}$  = počet částic v daném objemu čistého elektrolytu

Pro zpracování distribuce velikosti částic daného vzorku práškového materiálu je nutno provést stanovení počtu částic ve zvoleném objemu pro řadu vhodně volených velikostí částic. Počty částic, připadající na jednotlivé velikostní intervaly, se pak určí vzájemným odčítáním.

Jestliže byly pro jednotlivé velikostní intervaly částic, jejichž střední velikosti poloměru částic jsou  $r_1, r_2, \dots, r_i$  (kde  $r_i = d_{ic}/2$ ), nalezeny počty částic, registrované počítáčem a příslušně zkorigované, vždy ve stejném objemu suspenze

$n_1, n_2, n_3, \dots, n_i,$

lze za zjednodušujícího předpokladu, že všechny částice mají kulový tvar (tento předpoklad je ovšem možno přijmout pouze u některých druhů prachu), vypočítat povrch jednotlivých velikostních frakcí

$$F_j = n_j 4\pi r_j^2 \quad (17)$$

a jejich hmotnost

$$G_j = n_j \frac{4}{3} \pi r^3 h \quad (18)$$

(kde  $h$  = měrná hmotnost hodnoceného materiálu).

Na základě těchto údajů je pak možno vypočíst vedle početní distribuce velikosti částic v %, kde jednotlivé procentické podíly počtu částic

$$p_j = \frac{100 n_j}{\sum_{j=1} n_j}, \quad (19)$$

i distribuci velikosti částic dle povrchů, kde jednotlivé podíly v %

$$f_j = \frac{100 n_j \frac{4}{3} \pi r_j^2}{4 \frac{4}{3} \pi \sum_{j=1} n_j r_j^2} = \frac{100 r_j^2 n_j}{\sum_{j=1} n_j r_j^2}, \quad (20)$$

a dále distribuci velikosti částic dle váhy, kde jednotlivé procentické podíly

$$g_j = \frac{100 n_j \frac{4}{3} \pi r_j^3 h}{\sum_{j=1} n_j \frac{4}{3} \pi r_j^3 h} = \frac{100 n_j r_j^3}{\sum_{j=1} n_j r_j^3}. \quad (21)$$

Uvedené údaje je možno přepočítat na podíl frakcí od nejmenších velikostí do  $k$ -té velikostní frakce nebo od  $k$ -té velikostní frakce do největších velikostí, tj. např. u početního zastoupení

$$p_{\min k} = \frac{\sum_{j=1}^{j=k} p_j}{\sum_{j=1} p_j} \text{ resp. } p_{\max, k} = \frac{\sum_{j=k}^{j=i} p_j}{\sum_{j=1} p_j}. \quad (22)$$

V některých případech je účelné, aby distribuce velikosti částic hodnoceného materiálu byla charakterizována jediným údajem. V takových případech lze mimo jiné použít následujících ukazatelů, které lze poměrně jednoduše vypočíst s použitím výše uvedených vztahů.

Je to např. počet částic, obsažený v daném váhovém množství hodnoceného materiálu

$$p_a = \frac{3 \cdot 10^{12} \sum_{j=1}^{j=i} n_j}{4\pi h \sum_{j=1}^{j=i} n_j r_j^3}, \quad (23)$$

kde  $p_a$  = počet částic v 1 g materiálu

$h$  = měrná hmotnost materiálu v  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$r_j$  = poloměr částice  $j$ -té velikostní třídy v  $\mu\text{m}$

$n_j$  = počet částic v  $j$ -té velikostní třídě <nebo měrný povrch materiálu>



$$F_a = p_a 10^{-3} \cdot 4\pi \frac{\sum_{j=1}^{j=i} n_j r_j^2}{\sum_{j=1}^{j=i} n_j}, \quad (24)$$

kde  $F_a$  je měrný povrch materiálu v  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , <dále pak střední hodnota průměru částice dle váhy>

$$d_g = 2 \left[ \frac{\sum_{j=1}^{j=i} n_j r_j^3}{\sum_{j=1}^{j=i} n_j} \right]^{1/3} \quad (25)$$

nebo střední hodnota průměru částice dle povrchu

$$d_f = 2 \left[ \frac{\sum_{j=1}^{j=i} n_j r_j^2}{\sum_{j=2}^{j=i} n_j} \right]^{1/2} \quad (26).$$

#### Nástin programování výpočtů pro samočinný počítač

Jak je zřejmo z předchozí kapitoly, je početní vyhodnocení výsledků stanovení distribuce velikosti částic s pomocí Coulterova počítače poměrně pracné, i když využívá poměrně jednoduchých matematických operací. Proto je zejména při zpracování většího množství vzorků výhodné využít samočinného počítače.

Pro programování výpočtů na počítači lze v maximální míře využít výše uvedených vztahů. V příloze uvádíme jako vzor blokové schéma výpočtu, které pochopitelně nemůže zahrnout všechny možné varianty výpočtů, které je třeba přizpůsobit podmínkám, za kterých bylo provedeno vlastní stanovení, jakož i požadavkům na formu vyjádření výsledků. Ve schématu je použito symboliky programovacího jazyka Fortran 1900.

Program je stavěn pro postupné zpracování neomezené řady vzorků. U každého vzorku se stanoví počty částic ve 12 velikostních intervalech, které jsou konstantní.

Vstupní údaje pro počítač jsou následující:

1. Naměřené počty částic (bez korekcí)  $P(N, K)$ , kde index  $N$  určuje velikostní třídu, index  $K$  pořadí odečtu v příslušné velikostní třídě. V blokovém schématu se počítá s 0—4 odečty v každé velikostní třídě. Počítá se aritm. průměr všech uvedených hodnot (bez vyřazení hrubých chyb).
2. Naměřené počty částic v čistém elektrolytu  $PP$ . Předpokládá se, že tyto počty budou vždy pro několik vzorků totožné. Aby nebylo nutno u každého vzorku znovu tyto hodnoty vypisovat, zavádí se proměnná  $PP+C$ . Hodnoty  $PP(N)$  se ve vstupních datech uvedou pouze u prvého vzorku, u dalších vzorků se automaticky opisují. Jsou-li kdekoliv u dalších vzorků uvedeny jiné hodnoty  $PP(N)$ , pracuje počítač s těmito novými hodnotami, a to i u dále následujících vzorků, pokud zde hodnoty  $PP(N)$  nejsou uvedeny.
3. Údaje o použitých tryskách a nasávaných objemech suspenze. Ve schématu je uvedeno zpracování vzorku se širokou distribucí, která vyžaduje práci na 2 tryskách s různými rozsahy velikosti částic. Prvých 7 údajů se získá na trysce vhodné pro zpracování jemných částic, zbytek na jiné trysce. Aby byly údaje srovnatelné, je nutno přepočítat výsledky na stejný objem zpracované suspenze (konstanty  $A1, A2$ ) a přihlédnout k rozdílné koincidenci (konstanty  $B1, B2$ ).
4. Údaje o ředění suspenze, použité k stanovení. Jak již bylo uvedeno, je nutno k dosažení dobré funkce zařízení pracovat s optimální koncentrací částic v suspenzi, tj. často je nutno původní suspenzi ředit i v průběhu stanovení. Pro výpočet je pak nutno veškeré údaje při ředění převádět na výchozí koncentraci suspenze (hodnoty  $Z$ ). Ježto největší počet odečtů se zpravidla provede při pův. koncentraci (kdy  $Z = 1$ ), je program upraven tak, aby při původní koncentraci suspenze nebylo nutno ve vstupních datech údaj o koncentraci vůbec uvádět.

5. Dále je nutno ve vstupních datech uvést měrnou hmotnost zpracovaného vzorku, označení zpracovávaného vzorku identifikačním textem, a u posledního vzorku zpracovávané série  $K \cdot N = -1$ , což je pokynem k ukončení výpočtu.

Průběh výpočtu je z blokového schématu zcela zřejmý, proto postačí uvést pouze několik stručných vysvětlení. Výpočet hodnot  $PR(N)$  se provádí v podstatě dle rovnice (16). Při malém počtu částic v suspenzi by mohla vzhledem k chybám stanovení  $P(N, K)$  a  $PP(N)$  nabývat proměnná  $PR(N)$  v některých případech záporných hodnot, což ovšem odporuje skutečnosti a zmařilo by celý výpočet distribuce, proto je program upraven tak, aby záporné hodnoty  $PR(N)$  byly vyloučeny. Ze stejných důvodů je obdobná úprava provedena i u hodnot  $D(N)$ .

Hodnoty  $R(N)$  je možno buďto uvádět ve vstupních datech, anebo—pokud se pracuje s konstantními velikostními intervaly částic, což je, jak již bylo uvedeno, pro praxi velmi výhodné—je možno je zabudovat přímo do programu. Totéž platí i o hodnotách  $A1, A2, B1, B2, H$ , pracujeme-li stále s týmiž tryskami nebo týmiž materiálem.

Na výstupu vytiskne počítač v přehledné tabelární úpravě následující údaje:

- a) Návěz výpočetní operace a identifikační text zpracovaného vzorku, převzatý ze vstupních dat;
- b) početní, povrchovou a váhovou distribuci velikosti částic pro 12 velikostních tříd, vyjádřenou v procentech;
- c) tytéž údaje jako u b), vyjádřené v kumulativních procentech;
- d) počet částic ve váhové jednotce prachu, měrný povrch, střední povrchový a střední váhový průměr částice daného materiálu.

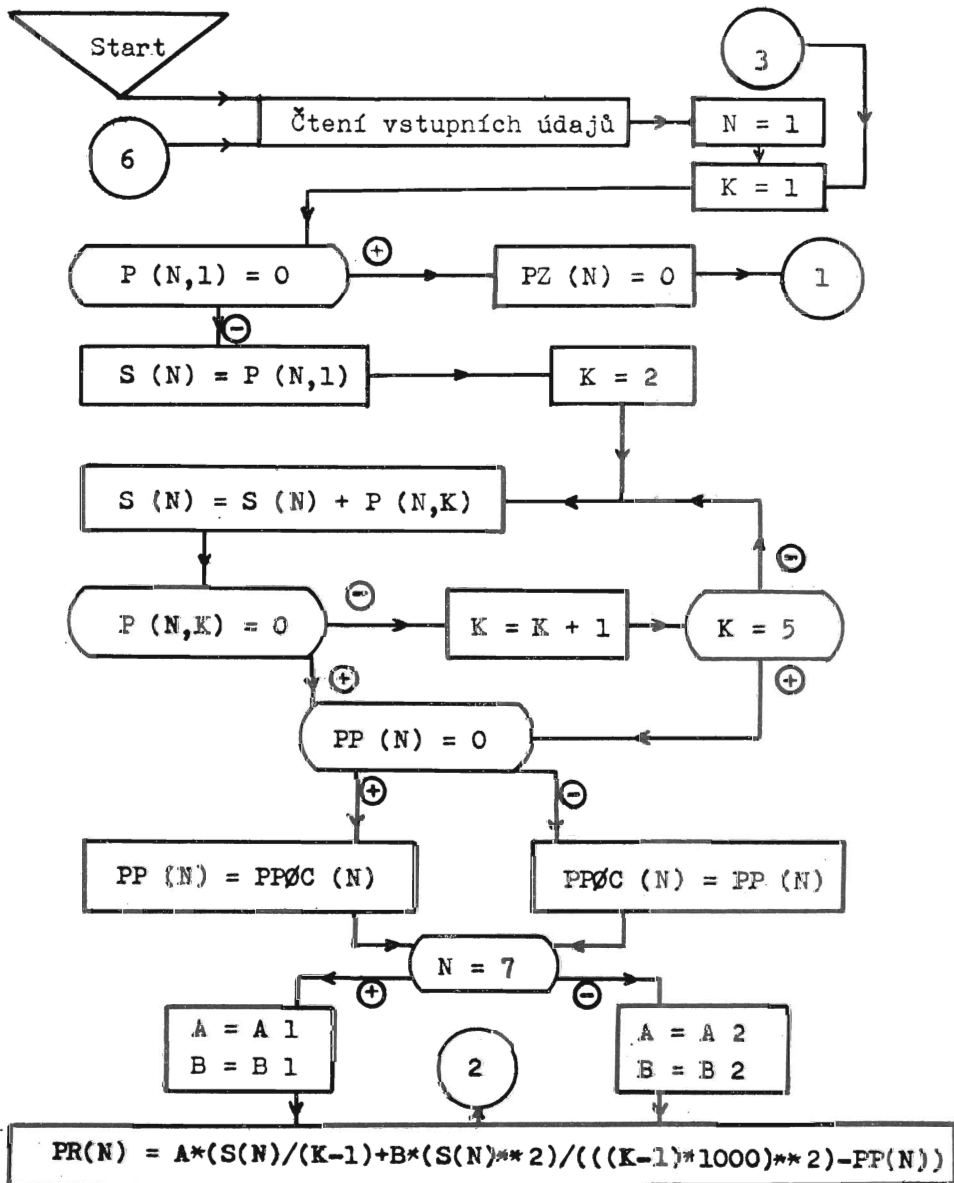
Hodnoty  $DP, DFP$  a  $DGP$  jsou vypočteny dle rovnic (19), (20) a (21), hodnoty  $DSP, DFSP, DGSP$  dle (22). Obdobně pak hodnoty  $P \circ C, P \cdot V, DSTRF$  a  $DSTRG$  odpovídají v podstatě vztahům (24), (23), (26) a (25).

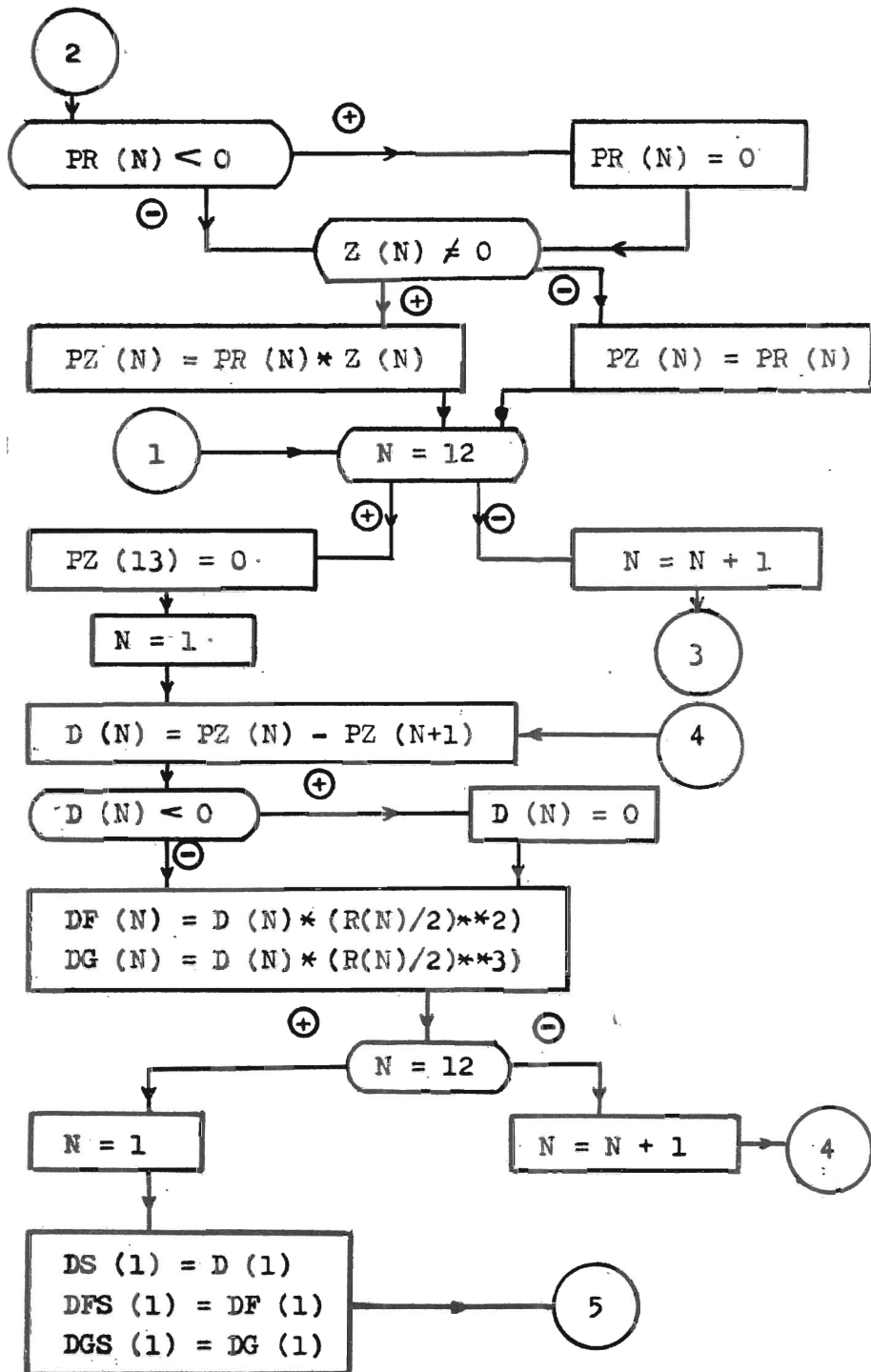
Je nutno uvést, že program lze velmi snadno adaptovat pro zpracování výsledků hodnocení distribuce velikosti částic na elektronovém nebo optickém mikroskopu, pokud za hodnoty  $D(N)$  dosadíme přímo nalezené počty částic v jednotlivých velikostních intervalech při mikroskopickém hodnocení.

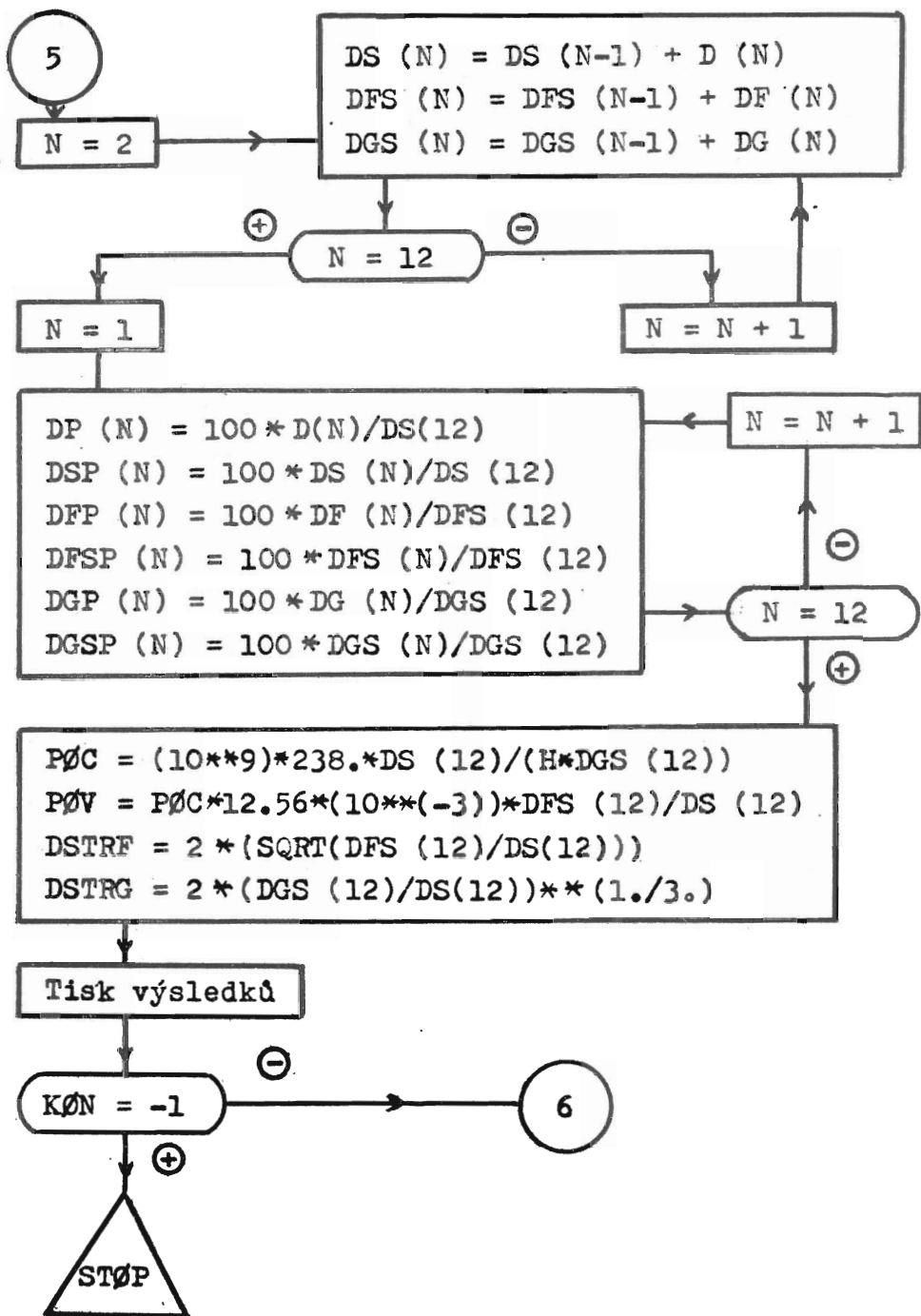
Předložená práce pojednává o možnostech využití Coulterova počítače částic k hodnocení disperzity práškových minerálních látek, ať již přírodních, nebo uměle upravených (např. pro analytické nebo jiné účely). Je uveden stručný popis a vysvětlení funkce počítače. Je pojednáno o možnostech zpracování výsledků hodnocení disperzity práškových materiálů na samočinném počítači a uvedeno blokové schéma jednoduché varianty výpočtu.

## LITERATURA

- ALLEN, T. 1966: Critical Evaluation of the Coulter Counter Particle Size Analysis. Conf. of the Soc. for Anal. Chem., Loughborough University of Technology, London.
- BATCH, B. A. 1964: The Application of an Electronic Particle Counter to Size Analysis of Pulverised Coal and Fly-ash. *J. Inst. Fuel*, 10, pp. 455—461.
- BERESFORD, J. — CARR, W. — LOMBARD, G. A. 1966: Use of the Coulter Counter in Measuring the Particle Size Distribution of Organic Pigments Dispersions. Conf. of the Soc. for Anal. chem. Loughborough University of technology, London.
- COULTER, W. H. 1956: High-Speed Automatic Blood-Cell Counter and Cell -Size Analyser. *Proc. Nat. Electronic Conf.*, 12, p. 1034.
- MACHÁČEK, H. 1967: Mineralogická analýza karbonických hornin OKR pomocí RTG-metody. Závěrečná zpráva VVÚÚ Ostrava-Radvanice.
- ŘIHÁKOVÁ, E. 1970: Mineralogická analýza karbonických hornin OKR pomocí rentgenové metody. Mezinár. konference o prašnosti v dolech, Gottwaldov.
- SCHRAG, K. R. — CORN, M. 1970: Comparison of Particle Size Determined With the Coulter Counter and by Optical Microscopy. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 7 — 8, pp. 446—453.
- ŠIMEČEK, J. 1967: Comparative Investigation of Methods for Particle Size Determination. *Staub*, 27, 6, pp. 33—37.
- ULRICH, O. A. 1960: Size Analysis of Fine Particles and Results Obtained with an Electrical Sensing Zone Particle Analyser. *Instrument Soc. of American Conf.*, New York.







## Assessment of the dispersity of powdered minerals on the Coulter Counter

The assessment of the dispersity of mineral powders is of considerable importance both in research and industry. Mineral powders are either natural (soil samples, sand, etc.) or artificial.

These latter are especially important for mineral analysis. Numerous currently used methods for mineral analysis requires preparatory treatment i. e. comminution, to obtain powders of definite size necessary to achieve sufficient reproducibility of subsequent analyses. It is therefore imperative in these cases to carry out a continuous control of the dispersity of the comminuted minerals.

In industrial production, too it is necessary to establish the dispersity of a mineral population of process regulation or quality control. (e. g. mill efficiency control, etc.)

Many methods presently used for sedimentation methods, sieve sizing etc. are not sufficiently precise. The process invented by Coulter eliminates some of the drawbacks of the previously mentioned methods and was therefore chosen for our work. This method can be applied for sizing and counting of particles ranging between  $1\ \mu\text{m}$  and  $10^3\ \mu\text{m}$ . The number of sized particles can be as much as  $10^6$ . This amount of data is usually used for establishing one size distribution curve, thus the results are statistically very accurate. This number can be sized without difficulty which is not the case in e. g. microscopical sizing.

The paper gives the principal mathematical relations and the equation correlating the counter signal amplitude and the particle size. Further the corrections of the obtained results are explained and mathematically treated. Finally the principal relations necessary for the conversion of the obtained results to the data needed for the determination of the size distribution curve and to several other important parameters characterising the dispersity of the sample are comprised.

Further the principles of the treatment of results obtained after the assessment of the size distribution measured on the Coulter counter are presented. The block diagram of the necessary computer program (written in FORTRAN 1900) is presented in the Appendix.

This program can be easily adapted for the treatment of size distribution results obtained by electron or optical microscope. The program incorporates an example of numerical treatment of a particle size distribution with broad dispersion (measured with 2 orifice tubes of different range). The results were expressed also in terms of number, weight, surface distribution.

## Thermal conductivity of rocks, its measurement and role in heat flow investigation

(5 Figs.)

VLADIMÍR ČERMÁK\*

### Tepelná vodivosť hornín, možnosti jej merania a úloha pri sledovaní tepelného toku

Na určenie tepelného toku určitej oblasti treba vykonať meranie tepelného gradientu (gradT) a tepelnej vodivosti hornín (k). Tepelný tok sa potom stanovuje z lineárnej rovnice  $Q = k \text{ gradT}$ . Pri geotermickom výskume v Československu bola na laboratórne zisťovanie koeficientu tepelnej vodivosti použitá stacionárna metóda.

Na prístroji (opis jeho automatickej verzie je v článku) typu „divided bar“ (delená tyč) sa uskutočnilo niekoľko sto meraní horninových vzoriek. V článku sú diskutované výsledky namerané pre niektoré sedimenty, závislosť tepelnej vodivosti na hustote a obsahu vody v horninách.

Od roku 1964 bolo v Československu nameraných vyše 60 hodnôt tepelného toku. Priemerný tepelný tok na celom území je  $1,70 \mu\text{cal}/\text{cm}^2/\text{sec}$ . Porovnanie geotermickej aktivity jednotlivých tektonických jednotiek zreteľne ukazuje, že staršie jednotky charakterizuje nižší tepelný tok ako mladšie útvary. Tepelný tok bol skúmaný aj vo vzťahu k tvaru geoidu a tepelnej produkcii rádioaktívnych prvkov v zemskej kôre.

Almost all theories concerned with the origin and development of the surface structure of the Earth rely on forces in which thermal energy plays an important role; that means that the amount of heat flowing from the Earth's interior to its surface is a quantity of fundamental importance in geophysics. To determine this amount of heat per square centimeter per second, the so the called terrestrial heat flow, the temperature gradient ( $dT/dz$ ) and the thermal conductivity of rock (k) must be measured. Since the measurements are usually made in a small area and over a depth of penetration (z) that is small compared with the radius of the Earth, the heat flow (Q) can be found from the linear steady-state equation

$$Q = k dT/dz.$$

For conductivity measurements the greatest practical problem is probably the determination of a good mean value of conductivity of rocks from a particular area or depth interval. It is usual to select what seems to be a representative number of specimens. But quite often, in a more or less uniform piece of rock, it could be found that the thermal resistance per centimeter of one disc is markedly different from that of a contiguous one. If the heat flow is to be calculated in a borehole and the holes has been cored, the best that can be done is to select representative short sections

\* Vladimír Čermák Geofyzikální ústav ČSAV, Praha 41, Spořilov, Boční II/1a

of the core and prepare samples for laboratory measurements of their thermal conductivity. It is generally of great help to plot the temperature gradient versus depth in addition to the usual temperature versus depth curve, to decide how many specimens of rock core have to be selected from a given section of the borehole. For uncored holes, as well as for mines d/or tunnels, there are other possibilities for the determination of the thermal conductivity of rocks: (1) to remove hand specimens of representative rocks from as close to the measuring point as possible and to prepare them for laboratory measurement; (2) to measure thermal conductivity in situ. Because all in situ measurements yet performed are considerably less accurate and have been accompanied with a lot of trouble, the laboratory methods of measuring thermal conductivity are nowadays almost specifically used.

Both transient and steady-state methods have been used in the laboratory for determining thermal conductivity. The transient methods are inherently less reliable, but in some cases they have the advantage of requiring less experimental time. From all transient methods described in literature, only few have been successfully used in geothermics (J. C. JAEGER — J. H. SASS, 1964; E. A. LUBIMOVA et al., 1961; H. ZIERFUSS, 1963). With further development to improve the accuracy, it appears, that transient methods may eventually become more commonly used. However, the methods which by far are the most widely used at the present time, are steady-state methods, namely those which employ some form of the so-called divided-bar apparatus. The divided-bar apparatus normally consists of two rods or bars a few centimeters long, with a rock specimen sandwiched in between. Small thermistors or thermocouples are placed at regular intervals along each bar. The top end of one bar is heated while the remote end of the other bar is cooled. When the whole system reaches its steady-state, the temperatures along the bars are taken and the thermal conductivity of the rock is determined in terms of the conductivity of the material of the bars; this one being calibrated by a well defined reference material such as quartz crystal, fused glass, etc.

To be able to handle the increasing number of rock specimens from various locations without a help of an extra technician, a fully automated version of the divided-bar apparatus was designed and constructed in the Geophysical Institute, (Czech. Acad. Sci, V. ČERMÁK — M. KREŠL, 1967; M. KREŠL — V. NOVÁK, 1970). The rock core from a hole has to be worked up in cylindrical discs, 21.5 mm in diameter and from 2 to 12 mm in thickness. These discs are placed in circular containers 20 pieces in each.

After this procedure the apparatus works automatically; it carries out the measurements of all of the discs one after another and then the number of each disc, its thickness ( $d$ ) and total thermal resistance ( $R$ ) is printed on a paper tape.

The total thermal resistance is a parameter expressing the thermal resistance of the disc plus the resistance of the contact film ( $B$ ) between the bar and the disc. So it is necessary to control the machining of the surface of the discs, so that the unknown value of the contact resistance (assumed to be constant during the whole measurement) can be determined from the plot of the total resistance against thickness for a set of rock discs belonging to one specimen.

In order to avoid the calibration process of the whole divided-bar apparatus, quartz disc (as a reference material) is sandwiched between two steel rods together with the sample measured. The system is then clamped by a pressure adjustable within the range of 200 to 500 kp. The thermocouples are held in thin copper slabs,



the thermal resistance of which is very small and can be included in the value of the contact resistance (Fig. 1).

The equation connecting the unknown conductivity of the rock ( $k_r$ ), temperature difference  $\Delta T = \Delta T' + \Delta T''$  and the thickness of the disc ( $d$ ) is:

$$R = \frac{\Delta T}{dT/dx} = B + (k_q/k_r) d,$$

where  $k_q$  is the conductivity of quartz crystal ( $k_q = 0.0157 - 0.000039 T$ ;  $T$ — temperature in °C) (E. H. RATCLIFFE, 1959), and  $dT/dx$  is the mean steady-state temperature gradient in the rods.

The ratio of the thermal conductivity of the rock and reference material is reversely proportional to the ratio of the respective temperature differences and thus to the voltage between thermocouples:

$$k_r/k_q = (\Delta T'/\Delta T'') \cdot (d/d_q) + A \frac{\Delta U'}{\Delta U''} d,$$

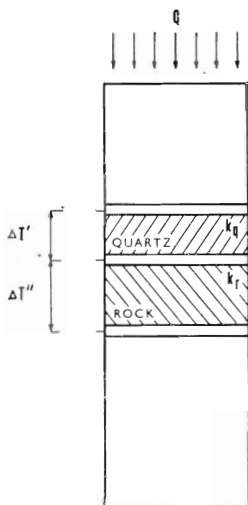
where  $A$  is the apparatus constant.

The thickness of the disc is measured by a precise toroidal potentiometer, that is joined to the clamping rods by means of a gear drive. The motion of the rods is operated by a single-phase motor. The static pressure is induced by eight spiral springs and it is measured indirectly according to the spring deflection, so that after the deflection reaches the previously decided value, the motor stops.

The voltage from the thermocouples (copper-constantan) is led to the input of a sensitive d-c amplifier. The amplifier voltages are alternately joined to the analogue dividing unit that computes their ratio and multiplies the result by the thickness of the disc. The dividing unit is of a servomechanical type with mechanical memory. The computed result is led to the digital voltmeter with the paper-tape printer. The circuits are designed for the over-all thermal conductivity range from 0.001 to 0.05 cal/cm sec °C. The action of the automatic apparatus is controlled by the control unit, that operates the measuring chain units according to the preselected time interval (adjustable in six steps from 5 to 60 minutes). The use of only one amplifier in the measuring chain ensures the same amplification of both voltages and thus a more precise value of their ratio.

The whole apparatus together with two water thermostats is built into a metal housing and it is equipped with a pushbutton control. To operate the fully automatic apparatus means to place the rock discs in the container and to switch the apparatus on. The time needed to reach the temperature equilibrium is usually not longer than 10 or 15 min., the measuring of one container takes then about 4 hours.

In carrying out investigation of heat flow in Czechoslovakia, several hundreds of rock samples of varying age from all over the country were measured. As the rocks dried out partly or completely during storage, the thermal conductivity of each sample was measured twice, in a dry state, and at maximum water saturation of the sample. The dry-state measurements were carried out on samples which were kept for several days at room temperature in dry air, after they had last come into contact with water during working. The samples could be considered as well dried out, because a check showed that the contingent water content in the samples was less than 0.1 %. Before the „wet,, measurements, the samples were submerged in water and kept at a pressure of about 1 mmHg in vacuum for at least 24 hours.



▲ Fig. 1. Scheme of the divided-bar apparatus

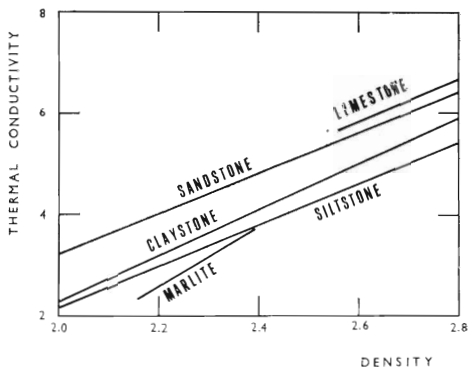


Fig. 2. Thermal conductivity coefficient (in  $\text{mcal/cm sec } ^\circ\text{C}$ ) as a function of density (in  $\text{g/cm}^3$ ) for some sediments.

The coefficient of thermal conductivity ( $k$ ) increases with increasing density ( $\rho$ ). Compact rocks are as a rule, thermally more conductive than unconsolidated rocks. The results summarizing thermal conductivities of some sediments: sandstones, claystones, siltstones, marlites and limestones are illustrated on Fig. 2. A more detailed description and a table with all the results can be found in V. ČERMÁK (1967). Although the conclusions cannot be generalized, because of the limited number of the individual rock samples investigated and of the considerable scatter of the values measured, the increasing tendency of the thermal conductivity with density was clearly proved. Owing to a comparatively narrow interval of densities investigated,  $2.0 - 2.8 \text{ g/cm}^3$ , the coefficient of thermal conductivity was assumed to be a linear function of density:  $k = a\rho + b$ , and the results were statistically adjusted by the least square method.

Fig. 3 shows the dependence of the coefficient of thermal conductivity, (ratio of the coefficient of thermal conductivity at maximum water saturation to the coefficient of thermal conductivity in dry-state,  $k_w/k_d$ ), on the water volume content of the rocks. The increase in thermal conductivity with increasing water content may clearly be seen, although at porosity over 10% the character of the increase becomes less pronounced. The initial increase in thermal conductivity of water saturated samples may be explained by the substitution of water for air in the pores of the rock, water

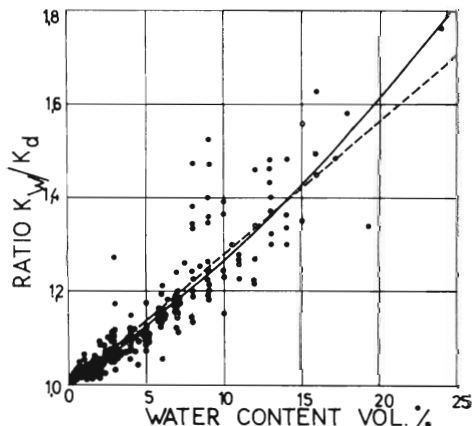


Fig. 3. Thermal conductivity coefficient as a function of water volume content of rocks

being a better heat conductor. During a further increase of the water content (porosity over 20–25 %), however, the solid particles are gradually more and more extruded by the water, and the thermal conductivity may eventually decrease.

At the present time more than 60 individual heat flow observations from the territory of Czechoslovakia are available (Fig. 4). Most of these heat flow values are based on temperature measurements carried out in deep boreholes, which were drilled for different purposes. Specially the region of the intense geological survey in northern Bohemia has provided a large number of holes up to 1000 m, deep and another number of suitable holes up to 4000 m deep were utilized in oil fields of south-western and eastern Slovakia. In a few cases, where no suitable boreholes exist, the temperature measurements were carried out in mines.

The geological development of the territory of Czechoslovakia from the Proterozoic up to recent times has been very complex tectonically, as well as, from the point of view of volcanism and metamorphism. Individual geological formations, differing in origin, composition and development, occur in rapid sequences and their mutual relations are often very complicated. The Czechoslovak territory belongs to two principally differing tectonic provinces in Europe, the western part (the Bohemian Massif) belongs to the Variscan province, the eastern part, formed by the Western Carpathians, belongs to the Alpine province. Both these formations are divided by the comparatively narrow Carpathian Foredeep. Whereas the Bohemian Massif is a formation which has long since been consolidated, the Western Carpathians are a part of a young zonal mountain range, where geosynclinal development is still in progress.

The statistically determined average heat flow for the whole of the country (excluding the anomalous values of the heat flow from the geothermal area of Teplice,

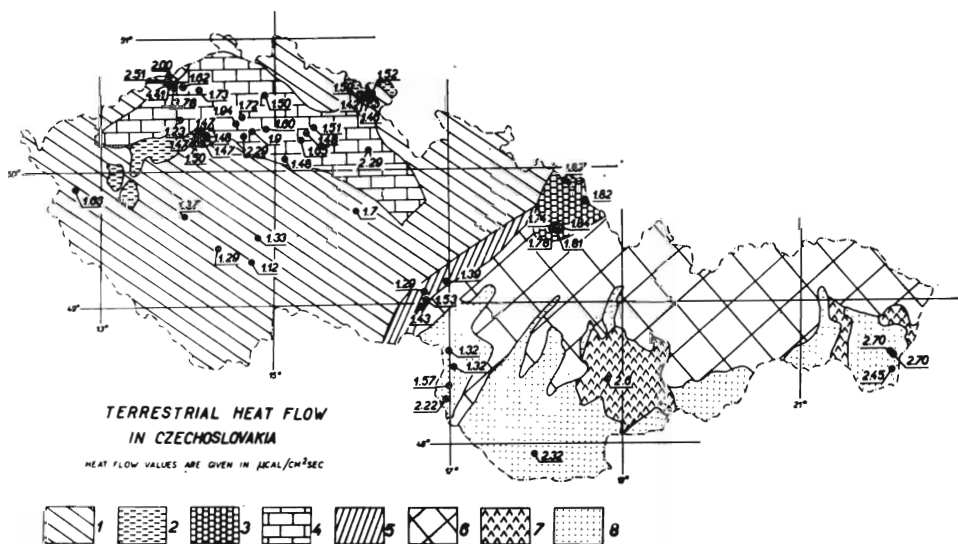


Fig. 4. The heat flow map of Czechoslovakia

(1 — Pre-Variscian, 2 — Bohemian Permo-Carboniferous, 3 — Upper Silesian coal basin, 4 — Cretaceous sediments in northern Bohemia, 5 — Carpathian Foredeep, 6 — Pre-Neogene folded units of the Carpathians, 7 — Tertiary volcanites, 8 — Neogene basins)

where the thermal field is clearly disturbed by underground waters), is  $1.70 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ , which is higher than the world arithmetic mean of  $1.58$  (W. H. K. LEE — S. UYEDA, 1965), but which is in comparatively good agreement with average value of the heat flow in Central Europe,  $1.67 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \text{sec}$  (V. ČERMÁK, 1968).

An attempt was made to compare the geothermal activity of the individual tectonic units. This comparison is preliminary, as the number of data in the various groups varies and data from some parts are totally lacking, the general trend however, is a good characteristic connection of the heat flow value of and the geological age. The average heat flow in the Bohemian Massif is  $1.61 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \text{sec}$ , whereas the average heat flow in the Western Carpathians on the Czechoslovakian territory is  $2.13 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \text{sec}$ . Even when applying a detailed division into individual tectonic zones, the average heat flow in old blocks forming the basement structure of the Bohemian Massif, is  $1.42 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \text{sec}$ , which is lower in comparison to  $1.49$  in the Permo-Carboniferous of the Kladno-Rakovník and the Žacléř-Svatoňovice coal basins, and the average heat flow in the Cretaceous of northern Bohemia,  $1.71 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \text{sec}$ . These figures clearly indicate that geologically older units are on the whole characterized by lower heat flow than formations of younger geological origin. The Carpathian Foredeep is characterized by a heat flow of  $1.4 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \text{sec}$ . The geothermal field in the Ostrava-Karviná coal basin was apparently influenced by the creation of the Carpathians; the average heat flow here is  $1.81 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \text{sec}$ . On the territory of Slovakia, the average heat flow determined in Neogene basins is  $2.08$ , which is lower than the value obtained in the region of Tertiary volcanites,  $2.6 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \text{sec}$ .

The correlation between heat flow values and geoid shape on the territory of Czechoslovakia has shown positive tendency (V. ČERMÁK, 1972). This relation is very clear for data obtained in the Carpathian system (the correlation coefficient  $K = 0.89$ ) and for the Carpathian Foredeep together with the Upper Silesian coal basin ( $K = 0.91$ ), whereas the results for the Bohemian Massif are scattered and no relation is apparent (Fig. 5). The form of the geoid surface reflects the mass distribution

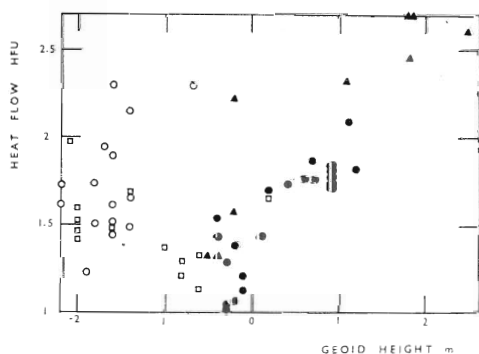


Fig. 5. Heat flow as a function of geoid height (open circles — Cretaceous sediments in northern Bohemia; open squares — Bohemian Massif; solid dots — Carpathian Foredeep; solid triangles — Carpathians)

in the Earth's crust and upper mantle, the elevations of the geoid correspond to places where at depth greater mass exists. It is possible to conclude that these areas of geoid elevations are in fact due to the presence of material of greater density and probably of greater conductivity nearer to the surface than elsewhere. In these areas, some relative weakening of the Earth's crust is to be expected. The positive relation between heat flow values and geoid heights expresses the fact that the places

of weakening of the Earth's crust are displayed on the surface by enhanced geothermic activity.

The heat flow, however, is not only a function of the thickness of the Earth's crust (and even less of the mere height of the geoid), but a complex function of many other geophysical and geological parameters. The observed positive correlation between the heat flow and the geoid height can be considerably deformed, or even obscured by local effects. This especially applies to the values obtained in the area of the Bohemian Massif, where the distribution of the heat flow values, determined in the lower formations, together with data from the Permo-Carboniferous basins, show rather an opposite tendency, i. e. a higher heat flow corresponds to a lower geoid, and, therefore, to a thicker crust. The whole massif is intruded by a number of surface and sub-surface bodies of granite plutons; due to the higher radioactivity of granitic rocks, the thicker crust formed by the higher column of rocks contributing to the heat production should display negative correlation between heat flow and geoid height.

For the geological structure of the Upper Silesian coal basin, as well as for the Carpathian Foredeep, mighty sedimentary nappes lying on a crystalline basement are typical. Considering that in the Carpathians the heat flow was determined only (with the exception of a single value from a mine in Banská Štiavnica) in Neogene basins, characteristic also for layers of sedimentary rocks, the thickness of which reaches several thousands of meters, it is not possible to generalise the above conclusion for the whole Carpathian area; quite a different relation may exist for the folded units of Pre-Neogene age.

The relation between heat flow, gravity field and the thickness of the crust is thus very complicated and often controversial. Extensive statistical data from various geological localities may bring satisfactory results, but perhaps not a unique solution.

#### REFERENCES

- ČERMÁK, V. 1967: Coefficient of thermal conductivity of some sediments and its dependence on density and water content of rocks; *Chemie der Erde*, Vol. 26; No. 4; pp. 271—278.
- ČERMÁK, V. 1968: Terrestrial heat flow in Czechoslovakia and its relation to some geological features; 23rd. Geological Congress, Proc.; Part 5; pp. 75—85.
- ČERMÁK, V. 1972: Heat flow and gravity in Czechoslovakia; *Stud. geophys. et geod.*, Vol. 16; No. 1; pp. 77—87.
- ČERMÁK, V. — KREŠL, M. 1968: Thermal conductivity of rocks and its measurement on a divided-bar apparatus; *Travaux Inst. Géophys. Acad. Tchécosl. Sci.* No. 274, *Geofysikální sborník 1967*; pp. 287—304.
- JAEGER, J. C. — SASS, J. H. 1964: A line source method for measuring the thermal conductivity and diffusivity of cylindrical specimens of rock and other poor conductors; *Brit. J. Appl. Phys.*, Vol. 5, pp. 1—8.
- KREŠL, M. — NOVÁK, V. 1970: Terrestrial heat flow in the territory of Czechoslovakia and the measurement of thermal conductivity with fully automatic apparatus; *UN Symp. on Development and Utilization of Geothermal Energy*; IV/12.
- LEE, W. H. K. — UYEDA, S. 1965: Review of heat flow data; in: W. H. K. Lee (Ed.): *Terrestrial Heat Flow*; American Geoph. Union, No. 8, Washington; pp. 87—190.
- LUBIMOVA, E. A. — LUSOVA, L. M. — FIRSOV, F. V. — STARIKOVA, G. N. — SHUSPANOV, A. P. 1961: Determination of surface heat flow in Mazesta (USSR); *Ann. Geophys*; Vol. 14; pp. 157—168.
- RATCLIFFE, E. H. 1959: Thermal conductivities of fused and crystalline quartz; *Brit. J. Appl. Phys.*; Vol. 10; pp. 22—25.
- ZIERFUSS, H. 1963: An apparatus for the rapid determination of the heat conductivity of poor conductors; *J. Sci. Instr.*; Vol. 40; pp. 69—71.



## SPRÁVY — REPORTS

## Nové analytické prístroje

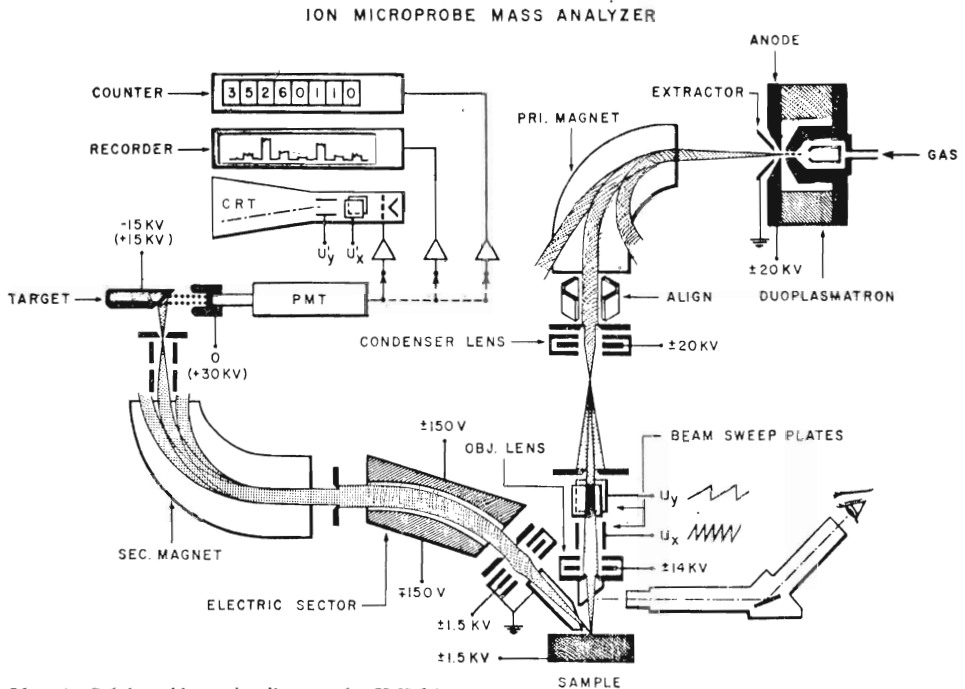
(6 obr. a 6 fot. v texte)

Prehľad stručnej charakteristiky vybraných prístrojov na obrazovú a miestošpecifickú mikrochemickú analýzu je spracovaný na základe prednášok N. F. B. NEVA, R. RYBKU — M. PUJMANOVEJ, M. J. REYNOLDSA, J. ŠKOPEKA a Z. VOBORSKÉHO. Práce, ktoré pojednávajú o nižšie uvedených prístrojoch, sú v zozname literatúry.

## Iónová mikrosonda IMMA — ARL

## The IMMA ion microprobe mass analyser

Iónová mikroanalýza sa zakladá na analýze (sekundárnych) iónov vyrazených z povrchu analyzovanej látky zaostreným zväzkom (primárnych) iónov hmotovým spektrometrom. Pri dopade primárnych iónov na vzorku sa v tejto oblasti vytvorí do hĺbky asi 100 Å vysoko kondenzovaná plazma s teplotou 300 — 12 000 °K. Prístrojom sa analyzujú ióny, ktoré z tejto plazmy uniknú. Schéma prístroja je na obr. 1.

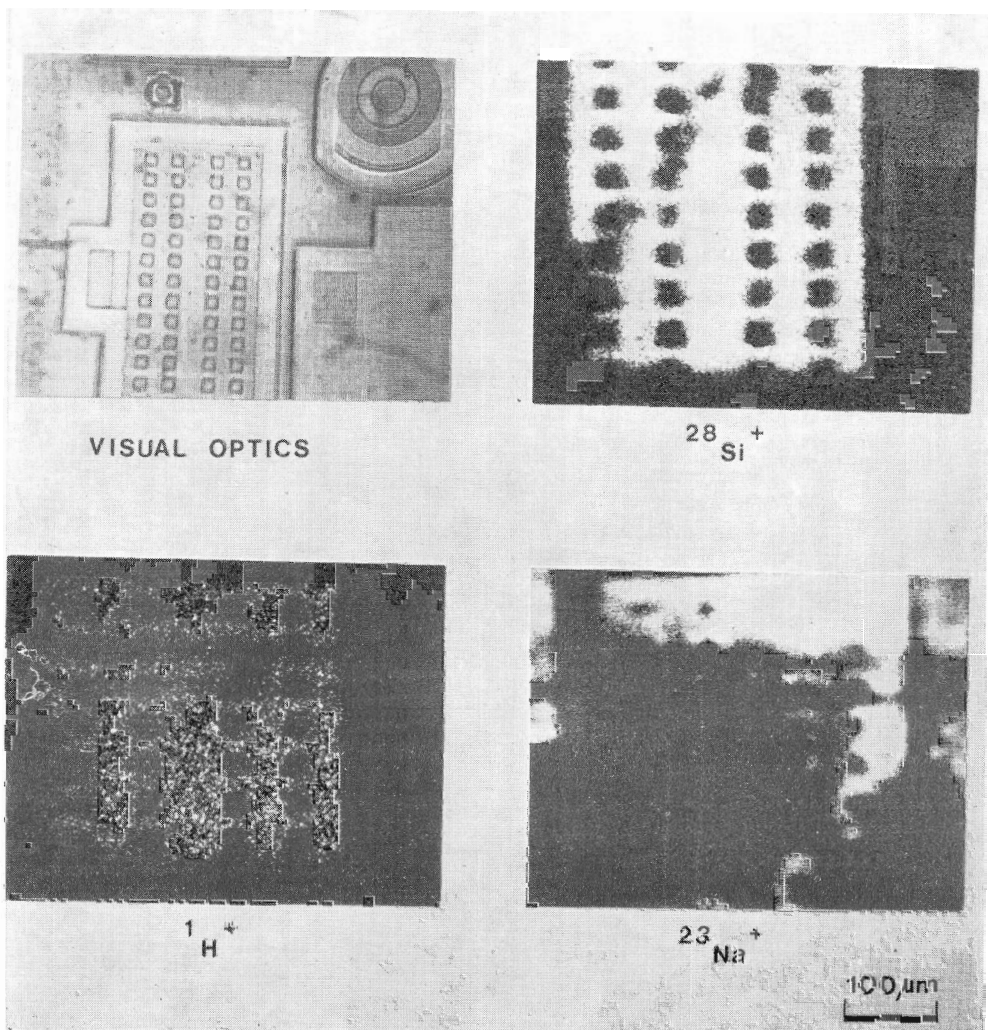


Obr. 1. Schéma iónovej mikrosondy IMMA

Fig. 1. Schematic diagram of the ion microprobe mass analyser, Applied Research Laboratories, California

Priemer dopadajúceho zväzku iónov sa môže nastavovať v rozmedzí od 1 do 500  $\mu\text{m}$  a možno ho používať na bodovú, priamkovú alebo riadkovaciu analýzu. Rýchlosť odleptávania povrchu vzorky iónmi je 0,01 — 1000 A/sek. Primárne ióny sú budené v duoplazmatróne s dutou katódou. Sekundárne ióny zhromažďuje uzemnený detektor, cez ktorý sa ióny dostávajú do Einzelovej šošovky a hmotového spektrometra s dvojším fokusovaním. Systém umožňuje analýzu tak pozitívnych, ako aj negatívnych iónov.

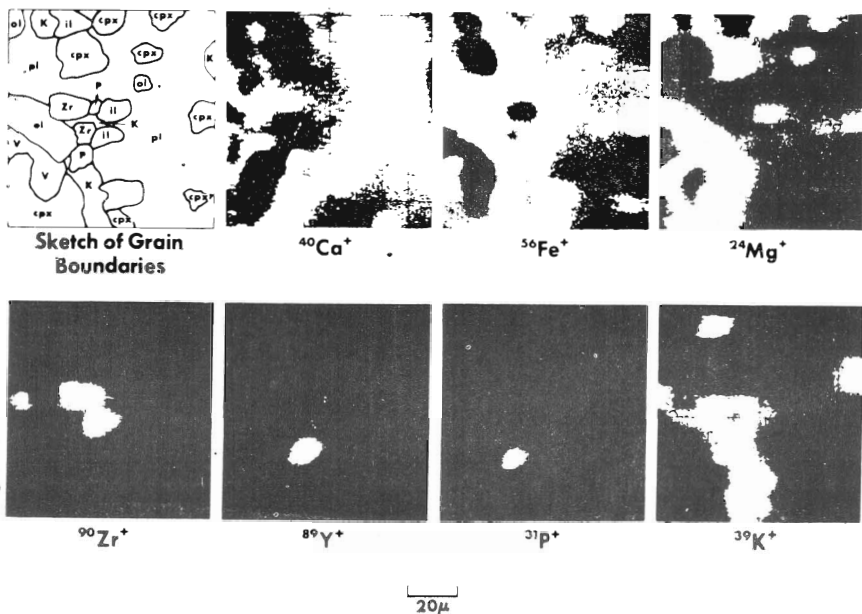
Pri bodovej analýze možno stanoviť okrem mikrochemizmu aj izotopové zloženie. Pri priamkovej analýze možno súčasne skúmať spektrum prvkov s hmotnosťou odlišujúcou sa o 10 % od stredného hmotového čísla. Pri plošnej analýze možno skúmať priestorové rozloženie analyzovaných iónov vo vzorke, a to plošne (obr. 2) a hĺbkovo. Prístroj umožňuje aj detekciu vzorkového prúdu.



Obr. 2a. Analýzy silikónového polovodičového prvku. Ľavý horný obrázok je optická mikrosníмка

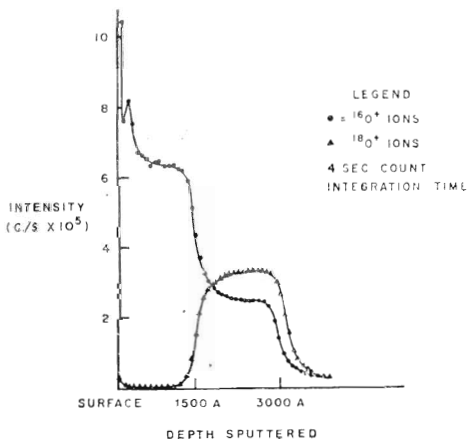
Fig. 2a. Scanning ion micrographs of a silicon semiconductor





Obr. 2b. Plošné rozloženie Ca, Fe, Mg, Zr, Y, P a K iónov vo vzorke lunárneho čadiča typu B (10085/17-20). V náčrte polohy minerálov je o — olivín, cpx — klinopyroxén; pl — plagioklas, il — ilmenit, zr — kysličník Zr, p — apatit, k — sklo obohatené na K, v — diery v preparáte

Fig. 2b. Scanning ion micrographs showing the distribution of Ca, Fe, Mg, Zr, Y, P and K in a Type B lunar basalt (10085/17-26). A sketch of the mineral grain boundaries gives the relative positions of the minerals in the scanned area. ol = olivine, cpx = clinopyroxene, pl = plagioclase, il = ilmenite, Zr = Zr oxide, p = apatite, K = K rich glass, V = void.



Obr. 3. Graf hĺbkového rozloženia kyslíka v  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  vrstve

Fig. 3. Oxygen gradients through  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  film

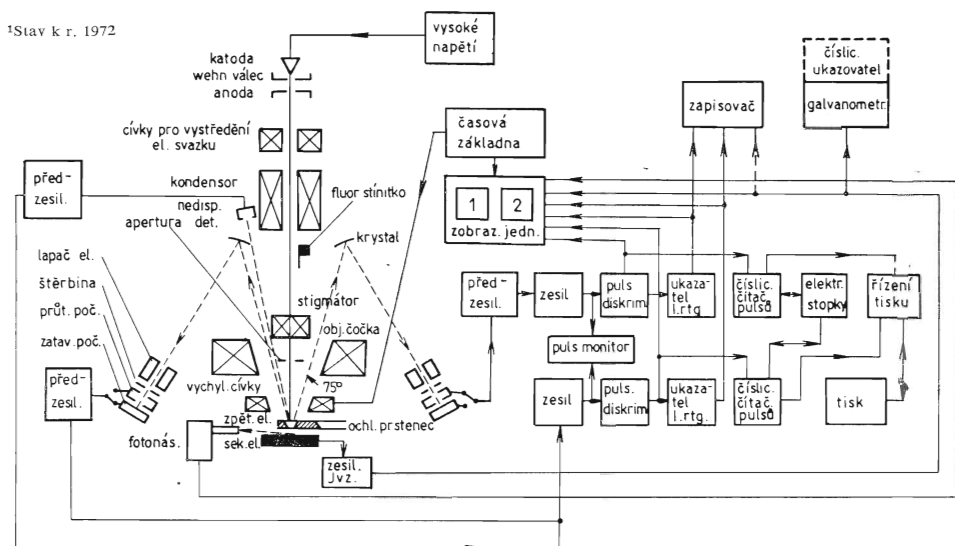
Mikrosonda IMMA možno výhodne použiť aj na izotopovú termometriu. Izotopový pomer  $^{180}/^{160}$  sa stanovuje s presnosťou 0,1 %. Prístroj umožňuje detekciu stopových prvkov v ppb koncentráciách. Jeho hĺbková rozlišovacia schopnosť je 10 - 100 Å. Analyzovať možno všetky prvky periodickej sústavy. Mikrosonda IMMA možno vhodne použiť aj na štúdium migrácie atómov, pretože umožňuje hĺbkovú analýzu (obr. 3).

Použitím reaktívnych (+ alebo -) iónov (napr. kyslík) ako primárnych iónov sa dosiahlo stále obnovovanie pôvodného povrchového chemizmu potrebného na úspešnú kontinuálnu analýzu.

Metodika interpretácie výsledkov je v štádiu štandardizácie a potrebné korekcie meraných výsledkov sa robia pomocou programu CARISMA<sup>TM</sup>. Tento program umožňuje aj analýzu bez použitia štandardov.

## Elektrónová mikrosonda M5-CSIL The M5 electron probe X-ray microanalyser

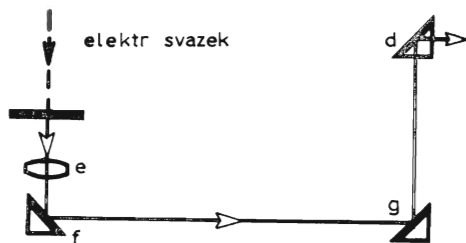
Spomedzi dostupných mikrosônd na účely mineralógie, geológie a nerastnej technológie je prístroj M5 najvyhovujúcejší<sup>1</sup>, pretože bol primárne konštruovaný na výskum hornín. Jeho funkčná schéma je na obr. 4. Elektrónooptický systém prístroja je umiestnený horizontálne spolu s dvoma plnefokusujúcimi spektrometrami Johannsonovho typu, aby sa zaistila maximálna stabilita mechanického systému. Každý spektrometer je osadený tromi kryštálmi. Priemer Rowlandovej kružnice (500 mm) zaisťuje vysokú presnosť nastavenia spektrometrov. Rozsah Braggových uhlov je  $14^{\circ}30'$  —  $64^{\circ}10'$ ; uhol odrazu elektrónov je  $75^{\circ}$ . Prístroj možno osadiť aj polovodičovým energetickým spektro-



Obr. 4. Principiálna schéma mikroanalýzátora *Microscan 5*  
Fig. 4. The functional diagram of the *Microscan 5*

metrom. Zväzok primárnych elektrónov možno zaostriť na priemer menší ako 1000 Å. Možné zväčšenie prístrojom sa pohybuje v rozmedzí od 40 do 10 000x. Pracovné vákuum je  $5 \times 10^{-5}$  Torr, čo zaisťuje stabilnú prevádzku a dlhú životnosť anódového vlákna. M5 je vybavený dvoma optickými mikroskopmi, z ktorých jeden umožňuje štúdium katódovej luminiscencie (obr. 5).

Do vzorkovej komory možno umiestniť jednu vzorku v rozmeroch  $45 \times 80 \times 10$  mm alebo 27 štandardov a vzorky v celkovom rozmere  $45 \times 53 \times 10$  mm. Výmena kryštálov, pohyb spektrometrov, ako aj vzoriek je ovládaný servomechanizmom s pamäťovým systémom, čo značne urýchľuje priebeh mikroanalýzy. Spektrometre možno automaticky pohybovať v oboch smeroch rýchlosťou



Obr. 5. Spôsob pozorovania katódovej luminiscencie pri transparentných vzorkách  
Fig. 5. Optical viewing of cathodoluminescence in a translucent specimen

1/5°, 1/2° alebo 2°  $\theta$ /min. Mechanický pohyb vzorky po priamke alebo S dráhe je možný rýchlosťou 3, 10 alebo 30  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Prístroj sa dá napojiť aj na mini počítač.

Miesto dopadu elektrónov na vzorku možno na zamedzenie kontaminácie alebo zlepšenie experimentálnych podmienok ochladzovať na  $-200\text{ }^\circ\text{C}$  pomocou chladiaceho prstenca.

Pri zázname rtg obrazu pri malých zväčšeniach možno použiť metódu hybridného riadkovania, a tým odstrániť vplyv defokusácie spektrometra.

Vysoký výstupný uhol elektrónov, umožňujúci presnú analýzu hrubšieho povrchu, ako aj možnosť analýzy veľkých vzoriek a automatické ovládanie pohybu vzorky (na seriovo-bodovú, priamkovo-chemickú alebo lineálnu stereologickú analýzu) sú pri analýze hornín zvlášť výhodné.

### **Riadkovací elektrónový mikroskop STEREOSCAN S4-10** **The STEREOSCAN S4-10**

Riadkovací elektrónové mikroskopy sa používajú na výskum charakteru povrchu a priestorových tvarov mikroobjektov. Veľká hĺbková ostrosť prístroja (asi 500x väčšia ako pri optickom mikroskope) umožňuje detailný topografický a morfológický výskum v mineralógii, kryštalografii, metalografii, mikropaleontológii, palinológii, fraktografii a ďalších odboroch. Prístroj využíva hlavne odrazené elektróny vzniknuté po bombardovaní povrchu vzorky jemne zaostreným lúčom elektrónov, môže však spracovávať aj rad ďalších signálov, ako sú sekundárne elektróny, rtg lúče a i. (obr. 9) (S. KIMOTO 1974).

Elektrónová optika sa skladá z troch kondenzátorov a riadkovacej cievky. Rozlišovacia schopnosť prístroja je 10  $\mu\text{m}$  (100 Å), rozsah VN: 1 kV — 30 kV. Rozsah zväčšenia závisí aj od tzv. pracovnej vzdialenosti a pohybuje sa od x40 — x200 000 do x10 — x50 000. Ako zdroj elektrónov možno použiť aj elektrónové delo s *LaB<sub>6</sub>*. Prístroj má okrem štandardných vodičov vzorky aj rad špeciálnych vodičov na výskum in situ za osobitných experimentálnych podmienok (skúšky na ťah, ohyb, magnetické merania, ohrievanie, chladenie atď.). Maximálna veľkosť vzorky je 12 — 100 mm, podľa typu vodiča vzorky. Čas potrebný na výmenu vzorky je kratší ako 2 min. Prístroj možno použiť aj ako konvenčný elektrónový mikroskop.

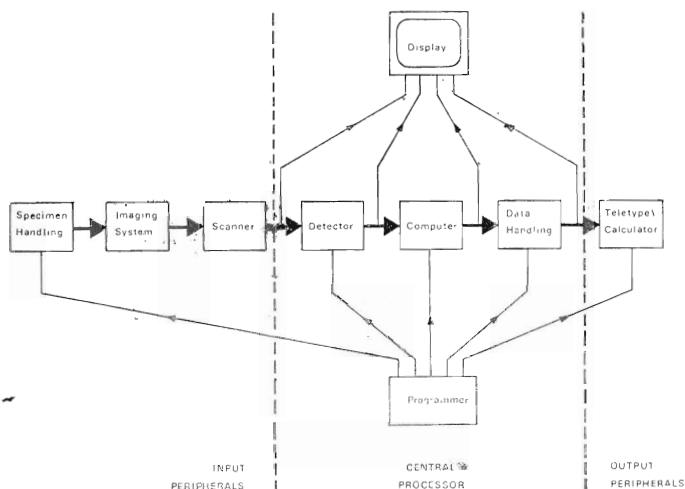
### **Samočinný analyzátor obrazov QUANTIMET 720** **The QUANTIMET 720 image analysing computer**

Schéma samočinného analyzátoru obrazov *QTM 720* je na obr. 6. Prístroj sa skladá z mikroskopu (prípadne čítača filmov, projektor a atď.), televízneho snímača, katódovej trubice na pozorovanie obrazu snímaného TV kamerou a údajov spracovaných centrálnym procesorom, centrálného procesora a voliteľných prídavných jednotiek. Hladina šedi na analýzu (t. j. na jednotlivé fázy prítomné vo vzorke) sa volí manuálne alebo automaticky. Prístroj je schopný stanoviť počet zrn prítomných fáz, ich plochu, sumárny priemer a obvod a robiť zrnitosťnú analýzu, pričom veľkosť zrna môže byť definovaná plochou alebo obvodom častíc, najdlhším priesečníkom v smere riadkovania, zvisle priemietnutým priemerom, horizontálnym Feretovým priemerom, horizontálne priemietnutým priemerom, vertikálnym Feretovým priemerom a „objemom“ (pozri obr. 7), pričom možno merať zrná väčšie alebo menšie ako volené hodnoty. Počet zrnitosťných tried možno voliť podľa potreby. Prístroj ďalej umožňuje aj rozlišovanie tvarov analyzovaných fáz a ich oddelenú analýzu za pomoci tvarových koeficientov a orientácie častíc.

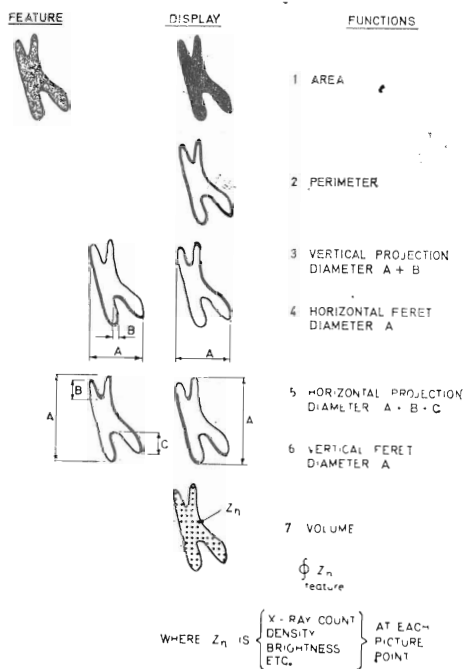
*Quantimet 720* je modulárny a možno ho vybaviť na semiautomatickú prevádzku. Jeho prevádzku možno optimalizovať doplnkovými zariadeniami na vyrovnanie inherentnej chyby osvetlenia, na snímanie, nastavenie hladiny šedi, vyrovnanie negatívneho vplyvu trhlin v zrnách alebo na automatizáciu voľby hladiny šedi, zaostrenie, na pohyb vzorky atď. Prístroj je schopný analyzovať aj viac fáz súčasne. Pri plne automatizovaných verziách je celá prevádzka prístroja programovateľná.

Na detekciu ťažších fáz možno použiť elektronický značkovač (obr. 8).

Prístroj sa dá úspešne použiť aj na analýzu rtg distribučných obrazov získaných elektrónovou mikrosondou alebo na analýzu obrazov získaných riadkovacím elektrónovým mikroskopom (obr. 9).

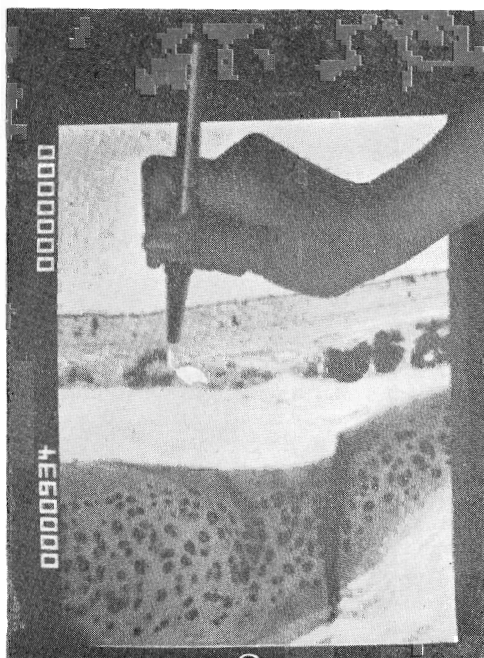


Obr. 6. Bloková schéma prístroja *Quantimet 720*  
 Fig. 6. The *Quantimet 720* block diagram



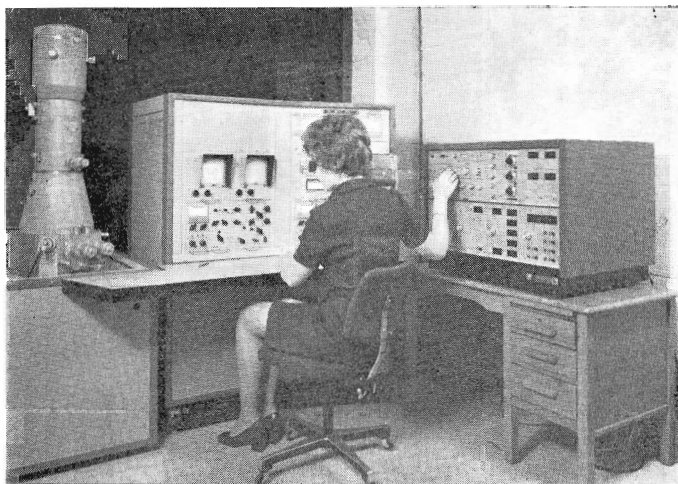
Obr. 7. Sedem funkcií na opis veľkosti analyzovaných fáz merateľných pomocou modulu na spoznávanie tvarov

Fig. 7. The seven descriptions available for measurement with the *Quantimet 720* pattern recognition system



Obr. 8. Ručná selekcia analyzovaných fáz pomocou elektronického značkovača

Fig. 8. Manual selection of features using a light pen

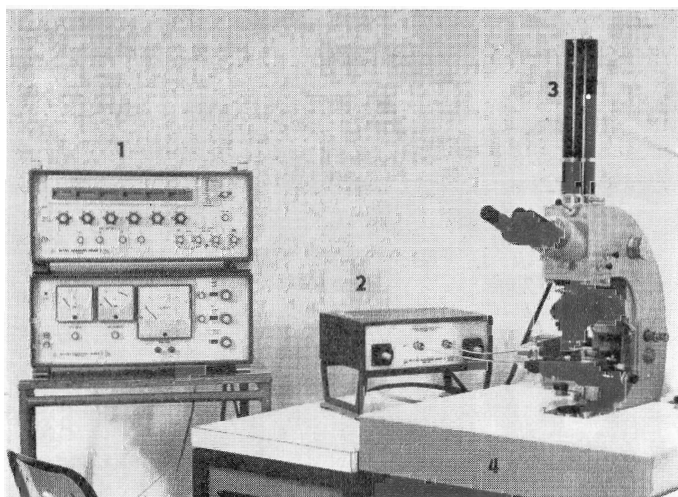


Obr. 9. Združený systém riadkovej elektrónového mikroskopu a *Quantimetu* 720 v prevádzke

Fig. 9. Scanning electron microscope-*Quantimet* 720 system

### Automatický analyzátor mikroskopických preparátov QUANTANAL AMP-20 The QUANTANAL AMP-20 image analyser

*Quantanal AMP-20* je analyzátor fotonásobičového typu. Prístroj sa dáva na mikroskop *ZEISS NU-2* (4 na obr. 10) a skladá sa z týchto častí: (a) fotomer so zdrojom napätia na osvetlenie preparátu, VN pre fotonásobič (3 na obr. 10) a zosilňovač výstupných signálov fotonásobiča; (b) riadiaca automatika spracovania signálov (1 na obr. 10) a na riadenie pohybu vzorky a (c) jednotka zaisťujúca XY pohyb mikroskopického stolčeka (2 na obr. 10).



Obr. 10. *Quantanal AMP-20*.

1 — zdroj prúdu (nn a VN) so zosilňovačom výstupných signálov fotonásobiča; klasifikačné obvody na modálnu (lineálnu) analýzu 6 fáz a riadiaca jednotka, 2 — riadenie XY pohybu stolčeka mikroskopu, 3 — fotonásobič, 4 — mikroskop *ZEISS NU-2*.

Fig. 10. The *Quantanal AMP-20*.

1 — Power supply, signal processor and programmer unit 2 — Specimen command unit, 3 — photomultiplier tube, 4 — Microscope (*ZEISS NU-2*).

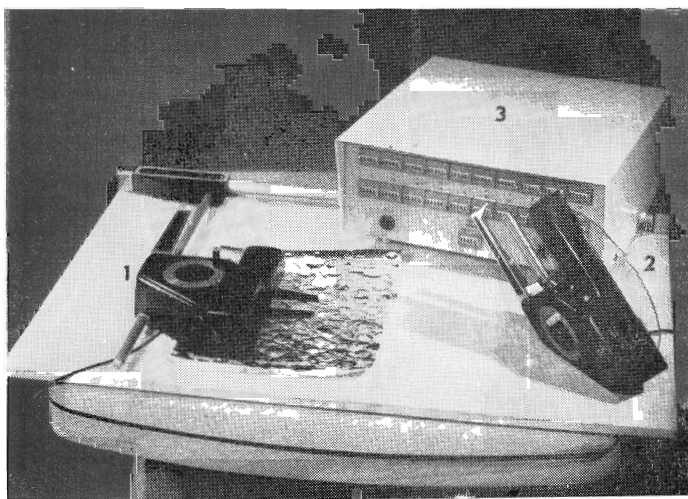
Prístroj je vhodný na modálnu (lineálnu) analýzu a na semimanuálnu zrnitostnú analýzu. *AMP-20* rozlišuje do 50 odličov šedi. Rozlišovacia schopnosť prístroja je max. 3  $\mu\text{m}$ . Analýzu možno uskutočňovať pri prechádzajúcom a odrazenom svetle. *AMP-20* umožňuje súčasnú analýzu šiestich fáz.

The *AMP-20* (manufactured by VVP-SZP, Praha 5, Czechoslovakia) is capable of automatic lineal analysis and of semimanual random intercept measurement. It consists (cf. Fig. 11) of the power supply and electronic processor unit (1), the specimen command unit (2), the photomultiplier (3) and the *ZEISS NU-2* microscope (4). The resolving power of the photomultiplier is  $1 - 2\%$  of the reflectivity scale and it is capable of discriminating up to 50 grey levels. The spatial resolution of the system is approx.  $3\ \mu\text{m}$ . The instrument allows six phases to be processed simultaneously.

### Poloautomatický analyzátor veľkosti častíc PA 3 The PA 3 semiautomatic particle size analyser

Analyzátor (obr. 11) umožňuje zrnitostnú, ako aj lineálnu analýzu, pričom sa zrnitosť môže definovať ako najdlhší priesečník v smere *Y*, priesečník so sieťou paralelných priamok alebo ako plocha (priemer) ekvivalentného kruhu.

Nastavenie veľkosti analyzovanej fázy (na fotografii alebo matnici premietáča) sa deje manuálne pomocou posuvných čelustí (1 na obr. 11) alebo nastavením ekvivalentného kruhu na kotúčovom člene (2 na obr. 11). Po stlačení nožného spínača počítačacia jednotka prístroja (3 na obr. 11) automaticky zatriedi zrno do niektorej z 20 veľkostných tried.



Obr. 11. Analyzátor veľkosti častíc PA 3

Fig. 11. The PA 3 particle size analyser

1 — čelustový snímač (measuring gauge fitted with movable jaws), 2 — snímač s kruhovou škálou (measuring gauge fitted with circular template), 3 — triediaca a počítačacia jednotka (signal processor).

Analyzátor má viac modifikácií odlišujúcich sa v rozsahu merateľnej zrnitosti a v charaktere postupnosti tried. Maximálna merateľná veľkosť je 40 mm, minimálna 0,5 mm. Prístroj je vybavený buď lineárnou stupnicou tried (v šírke 0,5 — 2 mm) alebo geometrickou (s kvocientom  $\sqrt{2}$ , začínajúc pri 1,25 mm), keď sa rad 20 tried rozdelí na  $2 \times 10$  tried, čo umožňuje aj simultánnu analýzu 2 fáz. Maximálna veľkosť analyzovaného obrazu je  $300 \times 400$  mm. Prístrojom možno zhodnotiť až 4000 útvarov za hodinu.

The PA 3 semiautomatic particle size analyser (manufactured by CHEPOS, Vys. ústav chem. zařízení, Praha, Czechoslovakia) facilitates and speeds up the determination of the distribution function and expresses the same numerically.

The analyser consists of a counting unit and a measuring gauge fitted either with movable jaws or with a transparent disc with engraved circles graded in size. The measuring gauge sizes the particle and the counting unit sorts the particle automatically into the appropriate size class on pressing a foot-switch. Any dimension interval between 0 and 40 mm can be divided into 20 classes. The range constant varies from 0,5 to 2 mm.

An alternative model of the instrument has exponentially growing class progression ( $\sqrt{2}$ ). In this case the particle sizes can be registered in two groups each at 10 classes.

The PA 3 can be used for: (a) measuring and counting one characteristic dimension of each formation (phase); (b) measuring and counting the length of lineal segments cut by the analysed formations on a superimposed parallel equidistant grid; (c) measuring and counting each formation by its area (by matching the particle image with the equivalent circle on the circular template). The sizer is capable of sizing up to 4000 particles per hour.

*Spracoval Ing. Gejza M. Timčák*

## LITERATÚRA

- ANDERSEN, C. A. 1969: Analytic methods for the ion microprobe mass analyser. Pt. II, Manuscript. (4th Nat. Conf. of the Microprobe Soc. of America, Pasadena, Ca.).
- ANDERSEN, C. A., et al. 1969: Negative ion bombardment of insulators to alleviate surface charge-up. *J. Appl. Phys.*, Vol. 40, pp. 419—420.
- BIRKS, L. S. 1963: Electron probe microanalysis. Interscience, N. York.
- COLE, M. 1971: Instrument errors in quantitative image analysis. *The Microscope*, Vol. 19, No 1, pp. 87—103.
- FISHER, C. 1971: The new Quantimet 720. *The Microscope*, Vol. 19, pp. 1—20.
- FREDERIKSSON, K., et al. 1970: Lunar glasses and micro-breccias: Properties and origin. Apollo 11 Lunar Science Conf., *Science*, Vol. 167, pp. 664—666.
- GIBBARD, D. W., et al. 1972: Area sizing and pattern recognition on the Quantimet 720. *The Microscope*, Vol. 20, No 1, pp. 37—50.
- HEINRICH, K. F. J. 1966: Bibliography on electron probe microanalysis and related subjects. In: Proc. Symp. Electron Microprobe, Washington, Wiley, N. York, pp. 841—997.
- KEIL, K. 1967: The electron microprobe X-ray analyser and its application in mineralogy. *Forschr. Miner.*, Vol. 44, No 1, pp. 4—66.
- LIEB, H. 1967: Ion microprobe mass analyser. *J. Appl. Phys.*, Vol. 38 p. 5277.
- NEVE, N. F. B. 1972: Ion microprobe analysis — a new approach to old problems. Manuscript, 8 p.
- PHILLIBERT, J. 1965: L'analyse quantitative en microanalyse par sonde électronique. IRSID, St. Germain en Laye, Manuscript.
- REYNOLDS, M. J. 1972: The Quantimet 720 image analysing computer in mineral sciences. Manuscript, 8 p.
- RYBKA, R. — PUJMANOVÁ, M. 1972: Možnosti použitia rastrovej rtg mikroanalýzy prístrojom M5 CSIL v mineralógii. Manuskript, 8 p.
- SOCHA, A. J. 1971: Analysis of surfaces utilizing sputter ion source instruments. *Surface Science*, Vol. 25, No 1, pp. 147 — 170.
- ŠKOPEK, J. 1972: Automatický analyzátor mikroskopických preparátů QUANTANAL AMP-20. Manuscript, 4 s.
- TURNBULL, D. R. 1972: Recent developments in scanning electron microscopy. Manuscript, 3 p.
- VOBORSKÝ, Z. 1971: Poloautomatický analyzátor veľkosti častíc PA 3, PA 31. In: Kvantitatívni stereometrická metalografie, ZP ČVTS ČKD Praha, 2. vyd., s. 150—153.
- VOBORSKÝ, Z. 1972: Poloautomatický analyzátor veľkosti častíc PA. Manuskript, 6 s.
- WALDOW, D. E., et al. 1972: New detection systems for the Quantimet 720. *The Microscope*, Vol. 20, No 2, pp. 183—202.
- ŽIŽKA, V. 1971: Automatický kvantitatívni analyzátor mikroskopických parametrov „QUANTANAL AMP-20“. In: Kvantitatívni stereometrická metalografie, ZP ČVTS ČKD Praha, 2. vyd., s. 165—170.
- WHATLEY, T. A., et al. 1971: Performance evaluation of an ion microprobe. Manuscript (6th Int. Conf. of X-ray optics and microanalysis held in Osaka).





## The scanning electron microscope as a system

SHIZUO KIMOTO\*

(15. Figs, 5 Photos)

### Riadiakovací elektrónový mikroskop ako systém pre obrazovú analýzu

Práca podáva podrobný prehľad vlastností elektróno-optických prístrojových systémov a pozostáva z nasledujúcich častí:

Historický pohľad na vývoj uvedených prístrojov, rozbor druhov použitých signálov; popis prístroja, systémová analýza elektrónovej mikroskopy; zdroje použitej energie (elektrónov), popis konvencionálnych (W) a nových (LaB<sub>6</sub>, "field emission") druhov elektronových diel, hĺbka ostrosti elektrónovej optiky; časovanie pohybu elektrónového zväzku a zväzku katódovej trubice; možnosti nahrievania, chladenia, deformácie, skúšanie elektrickým a magnetickým poľom, pozorovania chemických reakcií vzorky; popis chovania sa elektrónov pri podmienkach analýzy elektrónovou mikrosondou, elektrický potenciál dopadajúcich elektrónov, ich energia; štatistická fluktuácia budeného obrazu; popis jednotiek spracúvajúcich signály získané počas analýzy: jednotky pre elektrónovú spektroskopiu, pre pozorovanie hrubých vzoriek, vzoriek s nízkym kontrastom, či ľahko poškoditeľných vzoriek. Ďalej je popísaná rntg. spektrometria — konvenčná a energická; optická spektroskopia, difrakcia elektrónov, elektromotívna sila; jednotky k zobrazovaniu a záznamu pozorovaných údajov, vplyv osvetlenia. Rozoberá sa aj kontrast obrazu odrazených elektrónov, kontrast obrazu sekundárnych elektrónov (vplyv povrchovej topológie, atómového čísla, elektrického a magnetického poľa), možnosti zlepšenia obrazu elektrónickou cestou; kontrast obrazu pohltených elektrónov, možnosť stereoskopického pozorovania, elektronická analýza budených obrazov, a návrh automatického analytického systému.

### History

Electron optics is based on the following three basic discoveries: 1) Proof of the existence of electrons by J. J. THOMSON (1897), 2) Hypothesis of the wave nature of material particles by L. de BROGLIE (1923), 3) Lens action of electric and magnetic fields with axial symmetry upon charged particles by H. BUSCH (1926) (cf. D. R. BEAMAN — J. A. ISASI 1971).

The fundamental principle of the SEM is the same as that of the XMA. Viewed from the user's standpoint, information obtained from both instruments is complementary, permitting their functions to be combined into one instrument, known as the Electron Probe Instrument (EPI).

\*Dr. Shizuo Kimoto, JECL LTD, 1413 Nakagami Akishima Tokyo, Japan  
Present address: 3-23-5 Inokashira, Mitaka, Tokyo, 181

## Signal types

The most essential characteristic of the electron probe instrument is that there is only one „point-to-point correspondence“ between an object and an image *at a time*. In this meaning, both the object and image are divided into many picture elements. This point-to-point correspondence will cover the object and image *in time series* by means of a sweep of the electron probe on a specimen and a simultaneous sweep of the electron beam on the a cathode-ray tube. Having an energy source such as an electron gun, the EPI is an active measuring instrument which acts upon the specimen to be measured. Its fundamental function is to measure various signals produced from the specimen by the irradiation of an electron probe, and thereby obtain necessary information on the specimen.

Quantum signals produced by interaction between incident electrons and the substance are electromagnetic waves such as *X-ray* and *cathodoluminescence*, *electrons* including *backscattered* (reflected), *transmitted*, *absorbed*, *secondary* and *Auger electrons*, and also *electromotive force* in case of a semiconductor specimen.

### The Electron Probe Instrument as a System

Shown in Fig. 1 is a block diagram of the electron probe instrument considered as a system. A description of each unit is given in the following paragraphs.

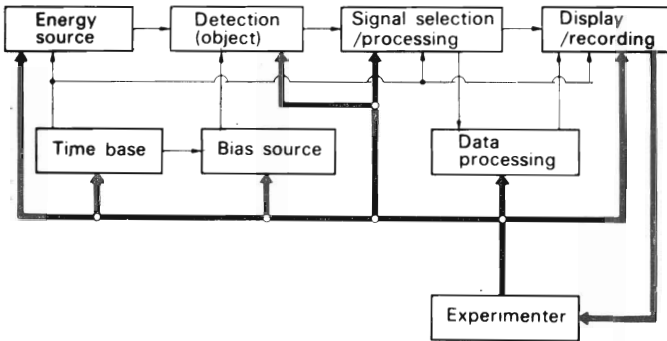


Fig. 1. Block diagram of an electron probe instrument considered as a system.

Obr. 1. Bloková schéma funkčného systému dekrónovej mikrosondy

### Energy source

The accelerating voltage, current intensity and probe diameter are the main factors which determine the characteristics of the EPI energy source. The long service life of the energy source and the high current stability are also important for practical use.

Up to now, acceleration voltages from 300 V to 600 kV have been experimentally used, but those less than 40 kV are generally used for almost all observations using a scanning microscope. A voltage in excess of 40 kV is used for transmitted electron diffraction patterns images only. For observation of secondary electron images, accelerating voltages from 10 to 40 kV are generally used. For specimens that easily charge up or are composed mainly of light elements, voltages of less than 10 kV are preferable. The current intensity is  $10^{-12} \rightarrow 10^{-10}$  A when the EPI is employed as a high resolution scanning microscope, and  $10^{-10} \rightarrow 10^{-8}$  A when the EPI is employed as a wavelength dispersive X-ray spectrometer. Current intensity is closely related to the probe diameter. Let the brightness of the electron beam source be represented by  $R$ , the probe diameter on a specimen by  $d$  and the coefficient of spherical aberration of the objective lens by  $C_s$ . The maximum probe current intensity is then expressed by the following formula:

$$(I_0)_{\max} = \frac{9\pi^2 R}{16C_s^{2/3}} \left( \frac{d}{2} \right)^{8/3} \dots \dots \dots (1)$$

Fig. 2 shows the relation between  $(I_0)_{\max}$  and  $d$ , when  $R = 3 \times 10^5$  A. cm<sup>-1</sup>. steradian<sup>-1</sup> and  $C_s = 4$  cm.

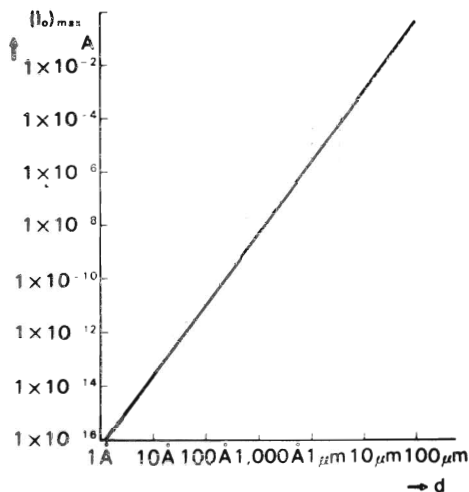


Fig. 2. Relation between maximum probe current intensity and probe diameter.

Obr. 2. Vzťah medzi maximálnou intenzitou elektrónového prúdu  $((I_o)_{max})$  a priemeru zväzku elektrónov v mieste dopadu na vzorku ( $d$ ).

The probe diameter would become infinitely smaller if the intensity of the incident current could be lowered without limitation. But reducing the current intensity to less than  $10^{-11}$  A is not appropriate in view of the statistical fluctuation of the number of signals, which will be explained later. Thus, in order to improve the resolving power of the instrument by reducing the probe diameter, it is essential to increase the brightness of the electron source. With regard to the brightness, three types of electron guns are described below:

### 1 Electron Gun with Hairpin Type Tungsten Cathode

The most widely used electron gun is a triode gun that employs thermionic emission from the hairpin type tungsten-filament, which can be used at a vacuum of approximately  $10^{-5}$  Torr.

### 2 Electron Gun with Lanthanum Hexaboride ( $LaB_6$ ) Cathode

Lanthanum hexaboride, a cathode material was made practical by A. N. Broers in 1967 as a thermal emission electron gun. According to Broers, a currently used electron gun with a  $LaB_6$  cathode provides a brightness of  $1.0 \times 10^5 \rightarrow 1.6 \times 10^6$  A.  $cm^{-2}$ . steradian $^{-1}$ . For stable operation of the electron gun, a vacuum of approximately  $10^{-6}$  Torr is required.

### 3 Field Emission Electron Gun

Field emission can provide over 10,000 times the brightness of thermal emission. In spite of the long history of the field emission electron gun, it was not successfully used in the field of SEM until 1970 when A. V. Crewe obtained a transmitted electron image of a chain configuration of heavy atoms with 13 Å spacing, using the field emission electron gun.

With the field emission method, a vacuum of  $10^{-10}$  Torr is required, and at the present time, it is still necessary to establish a few techniques in order to obtain stable emission of electrons over a long period.

Fig. 3 shows the construction of the three different types of electron guns described so far.

### Depth of Field

Generally, magnetic lenses with axial symmetry are used in the electron optical unit to produce a fine probe. As it is well known, the spherical aberration of the magnetic lens cannot be corrected by any lens with axial symmetry; thus, in order to obtain a fine probe, the opening angle ( $2\alpha$ ) of the objective lens must be reduced to allow the use of only paraxial beams.

The depth of field on the specimen surface is expressed by the following formula:

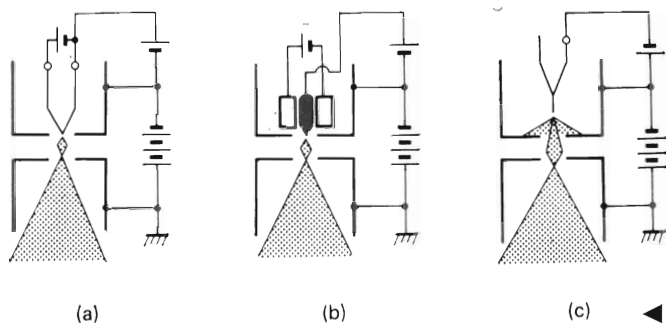
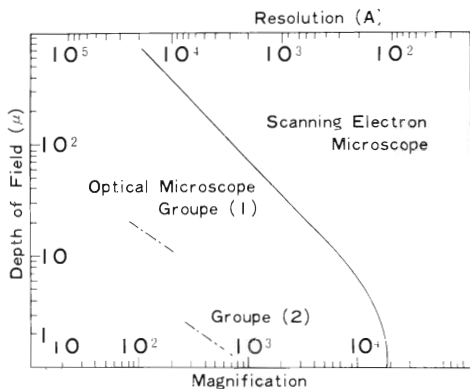


Fig. 3. Principles of various electron guns. a) Electron gun with hairpin type tungsten cathode. b) Electron gun with lanthanum hexaboride cathode. (LaB<sub>6</sub> can be heated by various methods such as electron bombardment, indirect heating and direct heating.) Here an example of indirect heating method is shown. c) Field emission electron gun. (The polarity of voltage between the cathode and control electrode is reverse to that in a) and b) The cathode has a pointed tip with a radius of curvature of approx. 1,000 Å.

Obr. 3. Schematické znázornenie princípov elektrónových diel (a) delo so "sponkovitou" wolfrámovou katódou (b) delo s LaB<sub>6</sub> katódou (LaB<sub>6</sub> môže byť žhavený prúdom elektrónov, priamym či nepriamym žhavením atď.) Na schéme je ilustrované nepriame žhavenie (c) delo s plošnou emisiou elektrónov (polaritá katódy a kontrolnej elektródy je tu opačná ako u (a) a (b)) Hrot katódy má polomer zakrivenia 1000 Å.



Obr. 4. Vzťah medzi hĺbkou ostrosti  $D$  a zväčšením  $M$ .  
Fig. 4. Relation between the depth of field  $D$  and magnification  $M$ .

$$D = \pm \frac{r}{2\alpha} \left( \frac{1}{M} - d \right) \dots \dots \dots (2)$$

where  $M$  indicates image magnification,  $d$  probe diameter and  $r$  minimum spacing distinguishable by the naked eye. For  $\alpha = 5,3 \times 10^{-3}$  radian,  $r = 0,2$  mm and  $d = 100$  Å, the relation between  $D$  and  $M$  is as shown in Fig. 4.

The large depth of field is one of the features of the scanning microscope, permitting stereo-observation of a specimen. Roughly speaking, the depth of field is half of one side of an area under observation, that is, a cuboid space can be clearly observed within the above depth of field.

### Time Base

As mentioned earlier, the basic function of EPI is to allow sequential point-to-point correspondence between the specimen surface and its image with respect to space and time. Thus it is seen that the time base plays a vital role in the EPI.

#### 1 Scanning

One of the time bases is produced by scanning, which is classified into analog scanning by the sequential saw-tooth waveform and digital scanning by the stepped saw-tooth waveform.

The digital scanning is particularly preferred when applying the SEM to the electronics field, in general centered around semiconductors. For simple imaging, however, analog scanning is technically easier.

To obtain a high resolution photograph, a scanning speed of 10 — 40 seconds per frame is used. Moreover, for the special purpose of displaying an X-ray image by brightness modulation instead of density modulation, exceptionally slow scanning speeds, e. g. several hundred seconds per frame, are used.

## 2 Stroboscopy (Blanking)

An other time base is produced by the beam-blanking technique which allows incident electrons to be periodically interrupted.

There are two methods of beam blanking: one is to interrupt electron emission from the electron gun by changing the bias voltage applied to the Wehnelt cylinder, and the other is to interrupt electrons incident upon the specimen by deflecting the electron from their normal straight trajectory between the gun and the specimen. With these two methods, beam blanking of up to 1 MHz is obtained.

The beam blanking technique permits stroboscopic observation of very rapidly and periodically changing phenomena, and is therefore used mainly for studying semi-conductors and integrated circuits. In addition, this technique can be utilized to reduce specimen damage caused by electron irradiation.

## Bias Source

The bias source determines specimen conditions, and expands the fields of application, together with dynamic observation by TV scanning.

### 1 Heating

Specimen heating is required for studying various types of materials such as metals, minerals, semiconductors, and ceramics.

There are two methods of heating: one is to heat the specimen in a crucible furnace using a heating wire, and the other is to apply electric current directly to the specimen. The latter method is the easiest and the fastest way of heating a specimen, but temperature is difficult to control. The crucible furnace method also allows a specimen measuring 5 mm dia  $\times$  5 mm hgt to be heated to over 1,500 °C.

### 2 Cooling

Since the freezing method came into use for biological specimen preparation, devices capable of cooling a specimen under observation down to  $-100$  °C or lower with liquid nitrogen has been developed. (Note that the vapor pressure of ice is  $7 \times 10^{-5}$  Torr at  $-90$  °C.) These devices are in use also for observation of ice crystals.

### 3 Deformation

In studies of metals, high polymers, fibers, etc., observations are being made of deformation processes of the specimen by applying tension, compression, or twist to the specimen. It is necessary to select a suitable range of force, because the force required completely differs depending on the type of material. Observation can be performed using a force of up to 200 kg which is measured by a load cell.

### 4 Application of Electric and Magnetic Forces

In the observation of a semiconductor, integrated circuit, etc., voltage is sometimes applied to, or current is permitted to flow through the specimen. When these electric and magnetic conditions are changing periodically, the change processes can be revealed using the beam blanking method.

### 5 Chemical Reaction

There are also attempts to observe the processes of oxydation, reduction, etc. by blowing gas upon the heated specimen surface from a nozzle as fine as a syringe needle.

## Detection Unit (Object)

In the detection unit, various signals are produced by means of interaction between incident electrons and materials.

## 1 Signal Emission Volume

The distribution of signal intensity yielded in a specimen is a function of the specimen composition (atomic number  $Z$ ) and the incident electron energy ( $E_0$ ). Roughly speaking, the normal depth from which electron signals are emitted is less than 500 Å for secondary electrons, 1,000 Å  $\rightarrow$  1  $\mu$  for backscattered electrons, and 5,000 Å  $\rightarrow$  5  $\mu$  for X-rays.

## 2 Electric Charge of Incident Electrons

A portion of the incident electrons (intensity:  $I_0$ ) return to the vacuum space as backscattered electrons (intensity:  $i_b$ ). If the specimen is thin enough, another portion of the incident electrons passes through the specimen as transmitted electrons (intensity:  $i_t$ ). If the specimen is thick enough,  $i_t = 0$  of course. The remaining electrons are caught in the specimen as absorbed electrons (intensity:  $i_a$ ) (see Fig. 5).

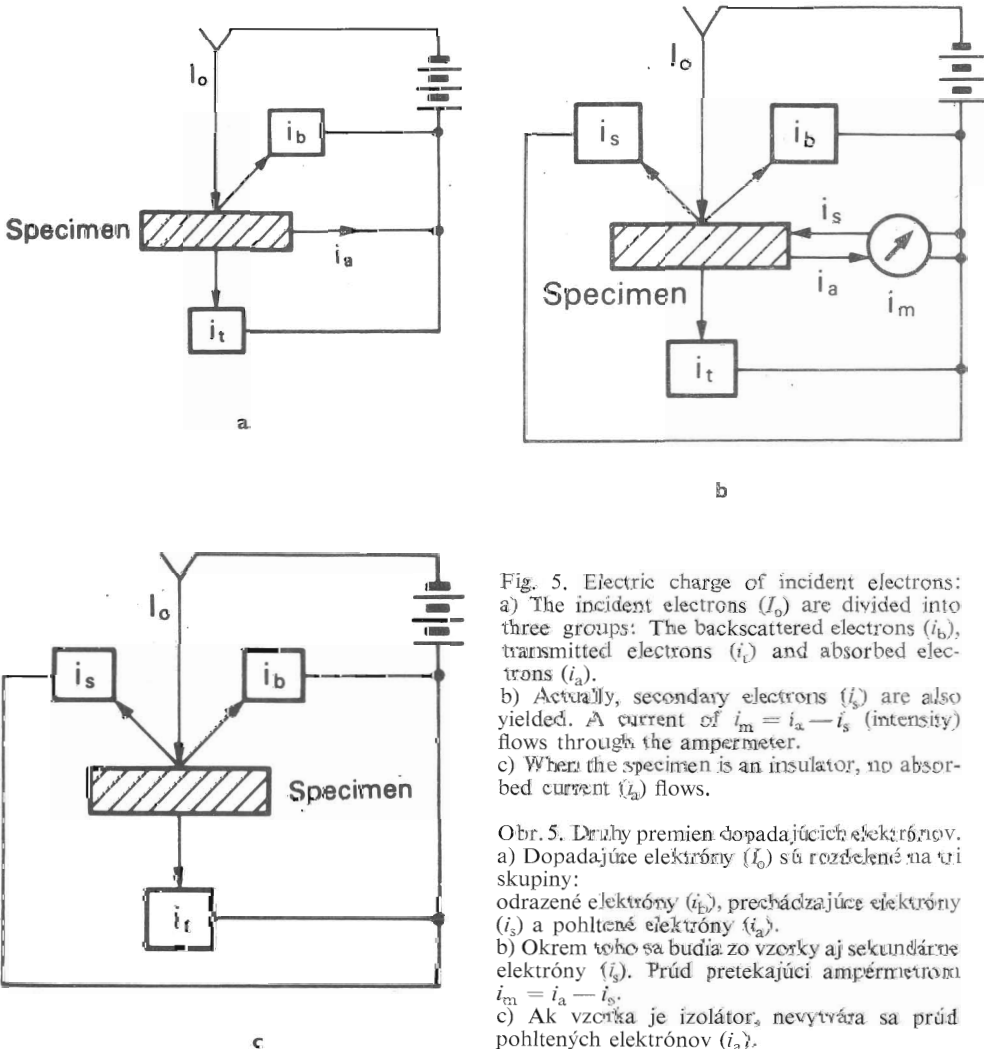


Fig. 5. Electric charge of incident electrons: a) The incident electrons ( $I_0$ ) are divided into three groups: The backscattered electrons ( $i_b$ ), transmitted electrons ( $i_t$ ) and absorbed electrons ( $i_a$ ). b) Actually, secondary electrons ( $i_s$ ) are also yielded. A current of  $i_m = i_a - i_s$  (intensity) flows through the ampermeter. c) When the specimen is an insulator, no absorbed current ( $i_a$ ) flows.

Obr. 5. Druhy pramen dopadajúcich elektrónov. a) Dopadajúce elektróny ( $I_0$ ) sú rozdelené na tri skupiny: odrazené elektróny ( $i_b$ ), prechádzajúce elektróny ( $i_s$ ) a pohltené elektróny ( $i_a$ ). b) Okrem toho sa budia zo vzorky aj sekundárne elektróny ( $i_s$ ). Prúd pretekajúci ampérmetrom  $i_m = i_a - i_s$ . c) Ak vzorka je izolátor, nevytvára sa prúd pohltených elektrónov ( $i_a$ ).

The currents of these three groups of electrons finally flow into the anode terminal of the high voltage generator which accelerates incident electrons. The sum total of these current intensities therefore should be equal to the intensity of all incident electrons as shown below:

$$I_o = i_b + i_t + i_a \dots \dots \dots (3)$$

Actually, however, secondary electrons (intensity:  $i_s$ ) are generated inevitably. If Kirchhoff's Law is applied to the irradiation point of incident electrons,

$$\begin{aligned} I_o &= i_b + i_t + i_m + i_s \\ &= i_b + i_t + (i_a - i_s) + i_s \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

where  $i_m$  is a current intensity flowing through the ammeter shown in Fig. 5b, and equals to  $i_a - i_s$ .

The secondary electron flow through a closed circuit is not relevant to the high voltage circuit. The above description was made on the assumption that the specimen itself was conductive. Now let us consider an insulator (refer to Fig. 5c). In this case, the circuit incorporating the ammeter is as good as open, and the absorbed electron current  $i_a$  does not flow. The moment incident electron current starts flowing, backscattered, transmitted and secondary electrons are generated, and at the same time, an electric charge, corresponding to the absorbed electrons, will accumulate at the irradiation point. When this accumulation reaches a sufficient quantity, an intense negative electric field is produced in the vicinity of the irradiation point, causing incident electrons to be deviated from the normal trajectory by this negative field. This is the so-called electric charging of the specimen, which makes it impossible to observe or measure the specimen. If  $i_m = 0$  in Eq. (4),

$$I_o = i_b + i_t + i_s \dots \dots \dots (5)$$

From Eqs. (3) and (5),

$$i_s = i_a \dots \dots \dots (6)$$

This means that even if the specimen is an insulator, specimen observation and measurement is possible, provided that the secondary electron intensity  $i_s$  is equal to the absorbed electron intensity  $i_a$ .

Assuming that secondary electron intensity  $i_s$  is larger than the absorbed electron intensity  $i_a$ , i. e.

$$i_s > i_a \dots \dots \dots (7)$$

a positive charge is stored on the irradiated point. The positive electric field thus caused prevents emission of secondary electrons with a low energy, resulting in  $i_s = i_a$ . However, if

$$i_s < i_a \dots \dots \dots (8)$$

the irradiated point becomes negative in potential due to an electric charge-up phenomenon, as mentioned earlier.

For a conductive specimen, the current flowing through the ammeter (Fig. 5b)  $i_m = i_a - i_s$ , can be positive, zero or negative, depending on the accelerating voltage of the incident electrons, incidence angle with respect to the specimen, and the properties of the specimen itself.

Generally, the secondary electron emission rate, i. e. secondary electron intensity (incident electron intensity =  $I_s/I_o$ , is maximum (usually over 1) when the incident electron energy is 200 to 1,000 eV.

The backscattered electron intensity ( $i_b$ ) increases monotonously with the average atomic number of the material to be irradiated. A half of the incident electrons ( $I_o$ ) is reflected at the maximum.

### 3 Energy of Incident Electrons

The average energy of backscattered electrons is almost half of that of the incident electrons. The current intensity of the former is nearly half of the latter at maximum. Therefore, a quarter of the incident electron energy is carried away by the backscattered electrons at most. With a thin film specimen, most of the incident electron energy is carried away by transmitted electrons. About 99 % of the residual energy is converted into thermal energy in the specimen, and only the remaining one percent or so gives rise to a variety of signals.

The process of interaction between electrons and a material is generally referred to as electron scattering, which is classified into elastic scattering and inelastic scattering. In the former, the energy of incident electrons is not lost, but its momentum varies, resulting in a variation of the direction of motion. Diffraction phenomena are principally induced by this elastic scattering. The latter is further classified into processes as core, plasmon, phonon, and valence excitations. *The core excitation among them has the closest relation to the generation of signals.* Plasmon excitation is when free electrons in the vicinity of an incident electron path are oscillated due to the energy given by the incident electrons passing through a metal. i. e. is an interaction between incident electrons and the crystal lattice, which gives rise to lattice oscillation (positional fluctuations of atoms arranged in order).

Most of the incident electron energy is finally converted into lattice oscillation energy, after repeating the aforementioned scatterings. This is the so-called heat generation process which causes the local temperature rise. It is generally assumed that incident electrons induce core excitation or plasmon excitation for  $10^{-12}$  second and that the process where the incident electron energy changes to lattice oscillation energy lasts for  $10^{-11} \rightarrow 10^{-10}$  seconds.

When atoms in an excited state return to a stable state, they emit characteristic X-rays, Auger electrons (a sort of secondary electron) or cathodoluminescence. The energy converted into such forms, however, very small if compared with the total energy of the incident electrons, i. e., less than one percent.

#### 4 Statistical Fluctuation

The quality of the image fundamentally depends on the number of quanta generated as signals from a specimen and collected/detected by a detector. If a sufficient number of quanta is available for each picture element, the most basic condition to assure the quality of image will be satisfied simply by electric processings of the signal such as detection and amplification. The most important in these processings is to collect the quanta efficiently and to convert them into electric signals and also to minimize noise. Here, it must be noted that noise is of two types: 1) ordinary electrical noise, and 2) noise from statistical fluctuation, which occurs when the number of detected quanta is extremely small. As is well known, if the signal quantity is  $n$ , the statistical variation is  $\sqrt{n}$ . Thus the signal-to-noise ratio is given by  $n/\sqrt{n} = \sqrt{n}$ . In the scanning microscope, a visual field on a specimen and its image are usually divided into  $10^6$  picture elements, with 1,000 scanning lines. Assume that the intensity of an incident electron probe is  $1 \times 10^{-11}$  A, and that the amount of emitted secondary electrons is equivalent to 50 percent of the incident electrons, 80 percent of the emitted secondary electrons being detected as signals. The intensity  $S$  of the detected electrons is then  $4 \times 10^{-12}$  A. If an image field is scanned in 40 seconds, the time required to scan one picture element is  $10^{-6}$  of the above time, viz., 40 micro-seconds. As a result, the number of secondary electrons constituting one picture element  $n$ , is only 1,000, as calculated below:

$$n = I \times t \times \frac{1}{e} = 4 \times 10^{-12} \times 40 \times 10^{-6} \times \frac{1}{1.6 \times 10^{-19}} = 1,000 \dots (9)$$

Where  $e$  is the electric charge of a single electron. Therefore, the signal-to-noise ratio is  $\sqrt{n} \approx 30$ . Under such conditions, a sufficiently clear image can still be produced. If, however, the scanning speed is faster, or if the amount of signals is less, the statistic fluctuation in the amount of signals affects image quantity and contrast.

#### Signal Selection /Processing Unit

As already mentioned, the measuring conditions of a sample are determined by the energy source, time base and bias source. The field of application of an instrument is limited by the signal selection & processing unit.

##### 1 Electron Spectroscopy

Experimentally, electron spectroscopy is performed over an energy range of 1 eV  $\rightarrow$   $10^6$  eV, covering secondary electrons of 1 eV to several tens of eV, Auger electrons of 100 eV to 1,000 eV, backscattered electrons of several kV to several tens of kV, and transmitted electrons of several



tens of kV to several hundred kV. Among them the Auger electrons and transmitted electrons are being analyzed with high precision.

When a positive potential is applied to the front of a detector, the low energy *secondary electrons* are collected by the detector, owing to an electric field produced between the specimen surface and the detector. Since backscattered electrons are scarcely affected by this electric field due to their high energy, they can readily be separated from the secondary electrons.

In case when outer-shell electrons make the transition to a vacancy due to the ionization or excitation of the inner-shell electrons, the differential energy between their energy levels is emitted as characteristic X-rays or Auger electrons. For lighter elements it is more likely to produce Auger electron emission than characteristic X-ray emission.

For example, if an electron from the  $L_{II}$ -level makes a transition to the vacancy on the K-level with radiation, this radiation is called characteristic X-ray emission with the energy of the K-level minus the energy of  $L_{II}$ -level. But if the electron from the  $L_{II}$ -level makes the transition to the vacancy on the K-level without radiation and another electron on the  $L_{III}$ -level is ejected with the energy of K-level minus the total energy of  $L_{II}$  and  $L_{III}$ , the ejected electron is called a K- $L_{II}$ - $L_{III}$  Auger electron. Therefore the Auger electron has a characteristic energy which depends upon the levels related to the process of ejection. Accordingly, *spectroscopy of Auger electrons makes it possible to obtain information about the atomic numbers and chemical bonds of atoms which have emitted the electrons*. For energy analysis, the cylindrical mirror method or the semi-sphere method has been widely adopted, whereby Auger electrons are collected by an effective solid angle. Resolution of about 0.1 eV has been obtained utilizing laboratory instrumentation.

The characteristics of transmitted electron images using the scanning method are described in the followings. A portion of the transmitted electrons is selected and fed to a signal converter (detector). If electrons which have passed straightly through the specimen are used as a signal, a bright field image will be obtained; deflection causes a dark field image to be produced by scattered electrons. The technique of using an annular aperture the center of which is closed is called the contrast stop method, as it yields a high contrast dark field image. Presently, The CEM is the best suited and most efficient instrument for the observation of transmitted electron images of very thin film specimens (several hundred Å or less in thickness). The relationship between the SEM and CEM is optically reciprocal. Although all information obtainable with the CEM can also be obtained with the SEM, their respective technical difficulties differ. The highest resolution now obtainable is approximately 2 Å for CEM, and 10 Å for SEM. There are, however, several points in which the SEM is considered superior to the CEM.

#### a. Observation of Thick Specimens

The SEM allows observation of specimens thicker than the CEM does under the same accelerating voltage. The principal reasons for this are:

- With the CEM, electrons which have passed through a thick specimen lose their energy at in the specimen at random, so that these transmitted electrons cannot produce a sharp and clear image on an image plane due to an inevitable chromatic aberration of the objective lens. The SEM, on the other hand, permits image sharpness having no bearing at all on the energy breadth caused by interactions between the specimen and electrons.
- In the SEM, each transmitted electron can be effectively used as a signal because they are counted one by one by a high sensitivity detector like a scintillation counter. The detector of the CEM -a photo-film- does not have such a high detection sensitivity.
- If a specimen is too thick for the CEM, the brightness of the image on the fluorescent screen of the CEM is not adequate to permit focusing due to the extreme reduction of transmitted electron intensity.
- The SEM offers enhanced contrast for specimen which have low contrast originally. This capability will be described below.

#### b. Observation of Low-Contrast Specimens

When a low-contrast specimen like a biological specimen is to be observed with the CEM, the specimen must be stained to enhance its contrast, because there is no way to enhance image contrast after the electrons have passed through the specimen. In the SEM, a quantum signal emitted from a specimen by incident electrons bombardment is converted into an electric signal which is processed by electronic circuits. As a result, the changing profile of the electric signal intensity on which the contrast is based, can be readily controlled.

Low contrast means that the alternating current components of the signal are very small in comparison to the direct current component. Therefore, when only the alternating current component is amplified and the direct current component suppressed, the image contrast can be enhanced. Furthermore, the SEM allows the observation of a specimen under a lower accelerating voltage than

the CEM, due to the reasons stated above. In this case, the interaction between the incident electrons and the specimen is enhanced, resulting in increased image contrast.

*c The Observation of Specimens Prone to Damage by Electron Beam Illumination*

The electron probe of the SEM has a current density of 20 A/cm<sup>2</sup> at the specimen surface, which is considerably larger than the 0.12 A/cm<sup>2</sup> available with the CEM. However, since the electron beam diameter differs in both microscopes, the total current intensity flowing into the specimen per unit time is quite different; viz, 10<sup>-12</sup> → 10<sup>-10</sup> A with the SEM and 10<sup>-7</sup> → 10<sup>-5</sup> A with the CEM. Accordingly, a specimen which is greatly damaged by electron beam illumination in the CEM, undergoes less damage in the SEM, thus providing possibilities of effective observation.

2 X-Ray Spectrometry

As was already stated, X-Ray spectrometry by the EPI covers a wavelength range sufficient to analyze <sup>4</sup>Be to <sup>92</sup>U by K and L series. The detection limit is about 0.001 % (10 ppm) → 0.1 % in terms of weight concentration, or 10<sup>-15</sup> → 10<sup>-11</sup> gr in terms of absolute weight, depending upon the element. Since the transmission power of X-rays into materials is generally larger than that of the electrons, the size of an X-ray emission area is far larger than the diameter of the electron probe; the former is usually 1 → 3 μm, and is seldom below 0.3 μm,

There are two methods of X-ray spectrometry used in the EPI- the wavelength dispersive and the energy dispersive method. Although they are equally used for the same purpose, their individual characteristics are quite different.

a. Wavelength Dispersive Method

This method, which has been used for many years, measures the wavelength and intensity of the characteristic X-rays by carrying out wavelength dispersion, using a mechanical X-ray spectrometer with analyzing crystals.

The measurement is based on Bragg's equation:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots (11)$$

where λ denotes the wavelength, d the spacing of the particular crystal planes of the analyzing crystal, θ the angle made by the crystal plane and incident X-rays, and n the order of reflection (integer). The wavelength dispersive method provides a much better spectrum resolution and signal-to-background ratio than the energy dispersive method does.

If the peak intensity of characteristic X-rays is denoted by P, the background by B, the measuring time by t, and the weight concentration of elements to be measured by W, then the limit of detectability S is given by

$$S = \frac{2\sqrt{2B}}{(P - B)\sqrt{t}} W \dots \dots \dots (12)$$

Suppose that calibration curves for several standard samples can be obtained. If concentration is plotted on the horizontal axis and X-ray intensity on the vertical axis, then the gradient of the calibration curve, A, is given by

$$A = \frac{P - B}{W} \dots \dots \dots (13)$$

From Eqs. 12 and 13, detection sensitivity S is given by

$$S = \frac{2\sqrt{2B}}{A\sqrt{t}} \dots \dots \dots (14)$$

The limit of detectability S is dependent on a variety of parameters such as the combination of the matrix and the elements to be measured. Generally, however, S is 10<sup>-1</sup> → 10<sup>-2</sup> % for the light elements tabulated in the second period group of the periodic table (Be to F), and is in the order of 10<sup>-3</sup> % for the elements in and after the third period (Na →). The wavelength dispersive method

gives high spectrum resolution. Now, if Equation 11 is differentiated, the resolution of the spectrum with an analyzing crystal is given by:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta} \doteq \frac{n}{2d} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{n\lambda}{2d} \right)^2 \right\} \dots \dots (15)$$

Therefore, the use of an analyzing crystal with the smallest possible  $d$  value is advantageous as it further enhances resolution.

**b. Energy Dispersive Method**

This method can be applied to all kinds of detectors whose output signal intensity is proportional to the energy of the incident quanta—such as the scintillation counter, gas flow proportional counter and lithium-drifted silicon detector. The output signal intensity of this detector is proportional to the energy of the incident X-ray quanta. Accordingly, if the output signal intensity is measured by a pulse height analyzer, the energy of the X-ray quanta can be estimated. Let the wavelength be denoted by  $\lambda$ , the frequency by  $\nu$ , Planck's constant by  $h$ , and the velocity of light by  $c$ . Then X-ray quantum energy  $E$ , as it is well known, is given by

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \dots \dots \dots (16)$$

Thus, measuring the X-ray quantum energy  $E$  is equivalent to measuring the wavelength  $\lambda$ .

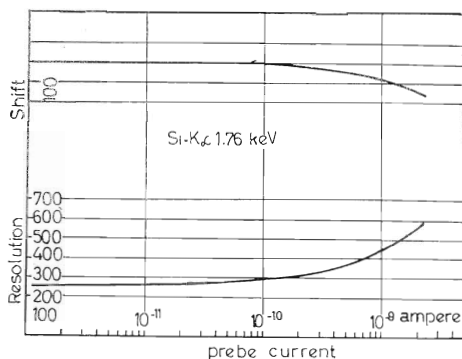


Fig. 6. The stronger the incident current intensity, the lower the energy resolution of the energy dispersive X-ray spectrometer, resulting in shifts of line peak positions in the spectrum. The horizontal axis denotes the incident current intensity and the vertical axis the energy resolution and the peak position.

Obr. 6. Čím je silnejší prúd dopadajúcich elektrónov, tým je nižšia rozlišovacia schopnosť energetických spektrometrov čo sa prejavuje v posune maxim v spektre. Vodorovná os predstavuje intenzitu vzorkového prúdu, vertikálna os energetickú rezolúciu („resolution“) a polohu maxim („shift“).

As compared with the wavelength dispersive method, the energy dispersive method can give us much higher X-ray intensity because there is no analyzing crystal which causes big loss of X-ray intensity due to its very low reflection efficiency. Therefore, it can be effectively employed when the total X-rays generated are weak in intensity. The energy dispersive method is thus suited to X-ray spectrometry using a weak incident probe current, as in the case of obtaining high resolution secondary electron images, and is also suited to the analysis of thin film specimens through which most incident electrons penetrate.

The energy dispersive method using the Li-drifted Si detector is particularly suited to qualitative survey analysis and thin film microanalysis, because of the above-mentioned simultaneous analysis capability over a wide energy range and the strong X-ray intensity due to the absence of an analyzing crystal. It is not suitable, however, for quantitative analysis of bulky specimens. The detector must receive the full range of X-rays from the specimen; that is, the detector receives strong X-rays even in trace element analysis and therefore causes positional shifts of the spectral peaks due to the saturation of detector. In addition, this method gives a very low peak-to-background (P/B) ratio and a low spectral line resolution, which in a few cases results in an extremely low quantitative accuracy.

Attempts are being made to eliminate these undesirable factors, using computers. Fig. 8 shows the relationship between the incident current intensity upon the specimen and the spectrum resolution, and also the positional shift of the spectral peaks in case of the detection of SiK $\alpha$  radiation ( $E = 1.74$  keV,  $\lambda = 7.125$  Å).

Fig. 7. Schematic diagram illustrating how to measure electron diffraction pattern by scanning method in electron energy analysis.

Obr. 7. Schematické znázornenie spôsobu merania difrakčných obrazcov elektrónov rídkovacou metódou pri analýze energie elektrónov.

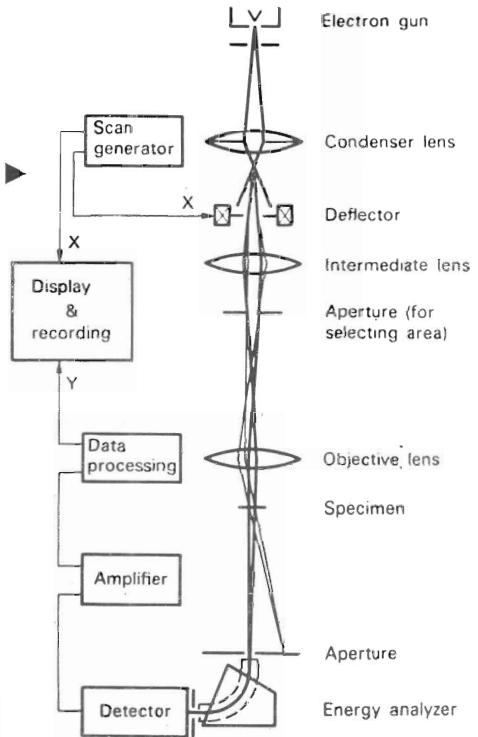


Fig. 8. Intensity profile of the Debye-Scherrer ring of an aluminium thin film obtained by the scanning method shown in Fig. 7. a) No energy filter used. b) Energy filter used (4 eV). Electrons which lost more energy than 4 eV were omitted.

Obr. 8. Debye-Scherrerovský kruhový intenzitný profil z tenkého hliníkového filmu, získaný rídkovacou metódou znázornenou na obr. 7.

- Bez použitia energetického filtra
- Po použití energetického filtra ( $\leq 4\text{eV}$ ) elektróny, ktoré stratili viac energie ako 4 eV boli odfiltrované.

### 3 Optical Spectroscopy

Specimens which give rise to cathodoluminescence under electron beam illumination, can be examined by the spectroscopy of its luminescence. Such specimens include minerals, semiconductors, and oxides, their wavelength ranging from ultraviolet to infrared.

### 4 Electron Diffraction

Incident electron beams undergo absorption and scattering within a specimen, and are further subjected to diffraction due to interference, thus producing a diffraction pattern on the fluorescent screen. A single crystal specimen produces a Laue pattern, a polycrystal specimen a Debye-Scherrer ring, (Fig. 8) and an amorphous specimen a diffuse halo pattern. These types of diffraction patterns have hitherto been recorded directly on photo-plates, and the intensity of each diffracted beam has been obtained by measuring the blackening of the diffraction patterns on [the photo-plate by a microphotometer.

The equation for the diffraction pattern is the same as Bragg's equation used for X-ray spectroscopy, and is given by

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \dots \dots \dots (17)$$

where wavelength  $\lambda$  varies depending on the accelerating voltage of the electron beam and  $d_{hkl}$  varies depending on the index (hkl) of the crystal lattice plane. The EPI allows the diffraction pattern or its intensity profile to be displayed on a cathode-ray tube, using a scanning technique. Fig. 7 & 9 illustrate this method.

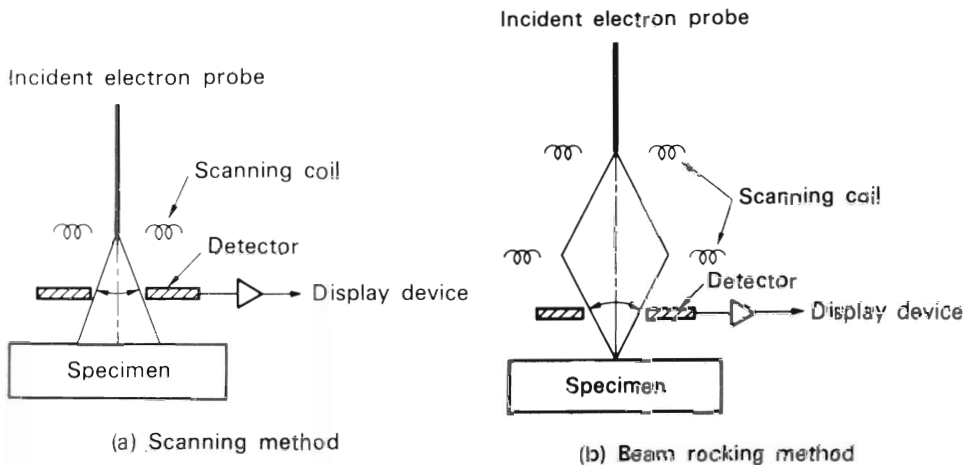


Fig. 9. Two methods for obtaining pseudo-Kikuchi pattern. a) Scanning method where the specimen surface is scanned in the same way as during the generation of ordinary images. b) Beam rocking method where the incident angle of electrons to the specimen surface varies, but the incidence position is fixed.

Obr. 9. Dve metódy užívané k získavanju pseudo-Kikuchiho obrazcov: a) riadkovacia metóda pri ktorej je plocha vzorky rastrovaná lúčom elektrónov b) „škŕoková“ metóda pri ktorej sa uhol dopadu elektrónov mení, miesto dopadu elektrónového lúča je však stále.

To expose a diffraction pattern directly on a photo-plate is the easiest and most accurate method to record the shape of diffraction pattern. But the scanning method is more advantageous for diffracted beam intensity measurement and energy analysis. As energy spectroscopy was briefly discussed in the section "Electron spectroscopy", its discussion is omitted here. Fig. 8 shows a measurement example of the intensity profile of a Debye-Scherrer ring with and without energy analysis.

Backscattered electrons or secondary electrons provide another pattern based on an interference phenomenon, called the *pseudo-Kikuchi pattern* or *channeling pattern*, first obtained by Coates.

The emission of backscattered electrons and of secondary electrons due to the backscattered electrons is related to crystallographic parameters and characters of a specimen at the incident point and is also changed with the incident angle.

There are two kinds of pseudo-Kichuti pattern, one of which is obtained with the *beam rocking method* and the other by the *area scanning method*. The beam rocking method shown in Fig. 9 is to aim at a fixed spot of specimen surface with the parallel electron beam which is systematically changing the incident angle to the specimen. The electron beam position on the display cathode ray tube corresponds to the incident angle, drawing a raster as usual in the scanning microscope, and the brightness of the tube is modulated by the intensity of the backscattered electrons or of the secondary electrons.

The area scanning method is to scan the specimen surface in the same way as in obtaining a microscope image, but the contrast of the image is related to the crystallographic properties instead of surface topographic effects of the specimen, which is a good crystal with a flat and smooth surface.

Secondary electron image      Backscattered electron image

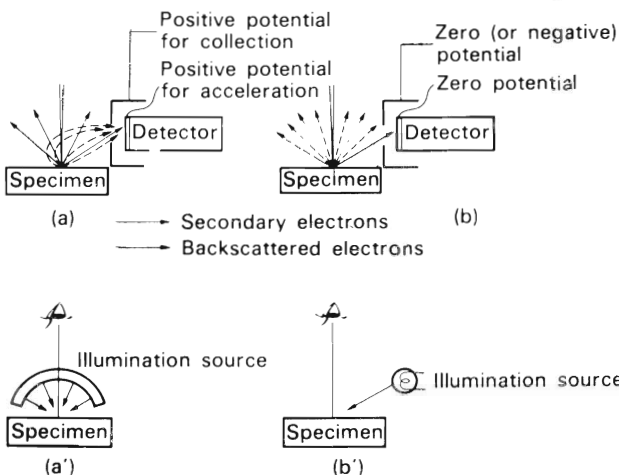


Fig. 10. Illumination effect in secondary electron image and backscattered electron image. a) Detection of secondary electrons. a') Secondary electron image under shadowless illumination b) Detection of backscattered electrons. b') Backscattered electron image under spotlight illumination.

Obr. 10. Vplyv „osvetlenia“ pri získavaní obrazu vytvoreného sekundárnymi a odrazenými elektrónmi. a) Spôsob detekcie sekundárných elektrónov a') Obraz získaný sekundárnymi elektrónmi je podobný obrazu vytvorenému pri beztieňovom osvetlení b) Spôsob detekcie odrazených elektrónov b') Tento obraz je podobný obrazu získaného pri šikmom osvetlení.

4 Electromotive Force

When the *p-n* junction of a semiconductor is illuminated with the electron probe, an electromotive force is generated which can be measured or recorded in the form of an electromotive-force-image.

Display/ Recording Unit

The image display device most widely employed in the display/recording unit is a *monochromatic cathode-ray tube*, in which signal intensity corresponds to brightness on the tube surface. Using a *color cathode-ray tube*, it is attempted to bring signal intensities into correspondence with different colors, or display various kinds of signals in different colors so that various kinds of information are superimposed on the display tube. Informations on points and lines are displayed as analog data by a *chart recorder*, or digitally displayed by a *printer*, or recorded on a *tape* for computer processing.

In this paragraph, the contrast and interpretation of the image will be discussed as problems of the display/recording unit.

I Illumination Effect

The scanning image is in most cases interpreted as if it were a photograph or optical micrograph. Generally, backscattered electron images and secondary electron images can be easily interpreted; it is however, necessary to know correctly to what the position of the observer's eye and the light source correspond in the SEM. From the description that "the incident probe irradiates the specimen and the resultant backscattered and secondary electrons are detected by the detector," the in-

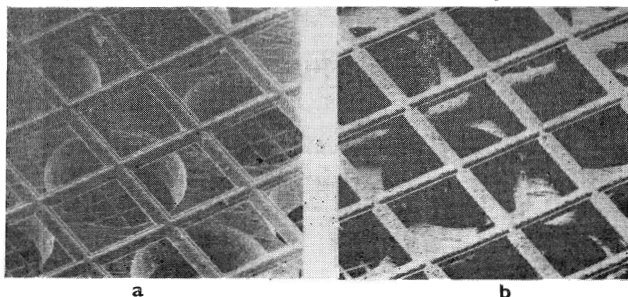


Fig. 11. Difference in illumination effect between the secondary electron image (a) and backscattered electron image (b).

Obr 11. Rozdiel v charaktere „osvetlenie“ obrazu sekundárnymi (a) a odrazenými elektrónmi (b).

Fig. 12. Normal secondary electron image formed by five groups of electrons,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $B_1$  and  $B_2$ .

Obr. 12. Normálny obraz sekundárných elektrónov je vytvorený piatimi skupinami elektrónov —  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $B_1$  a  $B_2$ , každé z ktorých obsahuje do určitej miery odlišné informácie. Vhodným spracovaním signálov je možné z tejto kumulovanej informácie vyfiltrovať žiadanú informáciu (obvyčajne zvýšený kontrast spôsobený rozdielnosťou atómových čísel prvkov tvoriacich prítomné fázy).

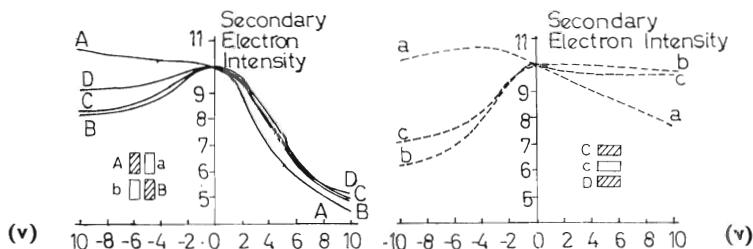
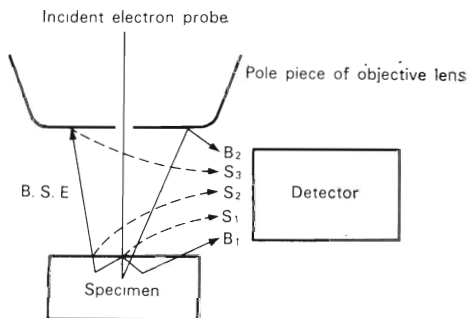


Fig. 13. Experiment designed to explain why an applied potential on the specimen surface can reveal voltage contrast.

These figures show the results for various arrangements of copper blocks with a detector for secondary electrons at the right side. The hatched areas correspond to the block biased by the applied voltage and the others to the grounded block. The curves of solid line show the values for the biased blocks and the curves of dotted line for the grounded blocks.

From these results, it can be said that the relation between the secondary electron intensity and the surface potential is similar and independent of the arrangement of the specimen when the surface is positively biased. This means that the positively biased blocks suppress the production of secondary electron emission due to the positive bias potential. On the other hand, the relations between the intensities and the surface potential depend upon the arrangement of specimen when the block is negatively biased or grounded. This means that the effect of changes in the trajectories of the secondary electrons should be important in these cases.

incident probe seems to correspond to the illumination light path, and the detector to the observer's eye. But reverse is the case.

As shown in Fig. 10 the secondary electrons emitted from the specimen are captured and detected by the detector, after being deflected along curved trajectories (regardless of the initial direction of their emission) by an electric field existing between the specimen and the detector. Therefore, the specimen appears as if it were illuminated from all directions.

Obr. 13. Vysvetlenie možnosti merania napätového kontrastu po pripojení skúmanej vzorky k zdroju napätia.

Grafy ukazujú výsledky merania intenzity sekundárných elektrónov pri rôznom usporiadaní dvojice Cu blokov (detektor sekundárných elektrónov bol situovaný od nich napravo). Šrafované štvorce znázorňujú bloky pripojené ku zdroju predpätia, nešrafované uzemnené bloky. Plné krivky prináležia prvým blokom, prerušované druhým. Z charakteru kriviek je možné usúdiť, že vzťah medzi intenzitou sek. elektrónov a plošným potenciálom je podobný, bez ohľadu na spôsob usporiadania blokov v prípade, že píšcha má kladné predpätie (bloky s + predpätím potláčajú emisiu sek. elektrónov). Ak má však blok negatívne predpätie, intenzita sek. elektrónov závisí na orientácii blokov. Uvedené závery ukazujú na dôležitosť zmien dráhy elektrónov.

On the contrary, backscattered electrons advance straight into the detector, so the specimen appears as if illuminated only from the position of the detector. In other words, a backscattered electron image appears as if the specimen were under spot illumination. As described above, the detector corresponds to the illumination source and the observer's line of vision corresponds to the direction of the incident beam.

**Fig. 11** shows the difference in illumination effect between the secondary electron image and the backscattered electron image.

## 2 Contrast of Backscattered Electron Image

The image contrast is essentially determined by the intensity of signals emitted from a specimen, and the contrast can be controlled in the processes of detection and the processing of these signals. The intensity of backscattered electrons depends upon the average atomic number of a specimen (refer to Electric Charge of Incident Electrons) and the beam incident angle to the specimen surface which depends on the topography of the specimen surface. Consequently, *the image contrast corresponds to the specimen composition and surface topography.*

Let us place two detectors A and B symmetrically with respect to the incident beam and detect signal intensities of backscattered electrons. It is seen that the sum of the signal intensities detected by the two detectors corresponds to the specimen composition, less the influence of the surface topography. The difference between the signal intensities detected by the two detectors does not include the influence of the *specimen composition*, either but corresponds to the differential waveform of the surface topography.

## 3 Contrast of Secondary Electron Image

Among many factors that govern the contrast of secondary electron images, the following are the principal ones:

### a. Contrast Due to Surface Topography

The incident angle of the electron probe largely governs the amount of secondary electron emission; the larger the incident angle, that is, the closer to the specimen surface is the electron probe, the more secondary electrons are emitted. Thus, most spherical specimens, when observed with high energy incident electrons show a ring-shaped image with a bright circumference.

Note also that the contrast of the secondary electron image is first of all determined by the specimen surface topography.

### b. Contrast Due to Atomic Number

It is known that the yield of secondary electrons emitted from the specimen varies depending on the elements contained. However, since this difference is not large and is screened by molecules adsorbed on the specimen surface, most secondary electron images do not show such a high contrast as backscattered electron images do. Differences in the specimen composition, however, can produce a contrast, due to the secondary electrons which are emitted by the medium of the backscattered electrons as described in the next section.

### c. Atomic Number Contrast Utilizing Backscattered Electrons

The secondary electrons emitted from the specimen surface can be classified into two groups by the process of their generation: those excited directly by an incident electron, and those excited by backscattered electrons.

The extent of contribution of backscattered electrons to the generation of secondary electrons depends upon the kind of specimen. It is reported that their contribution is four to six times that of the incident electrons. Therefore, it seems reasonable that a secondary electron image includes a considerable amount of information available from a backscattered electron image.

Signals which contribute to the formation of a secondary electron image can be classified into five groups as shown in Fig. 12. Among these groups,  $S_3$ ,  $B_1$  and  $B_2$  can be separated from  $S_1$  and  $S_2$ , but  $S_1$  and  $S_2$  cannot be separated from each other. As shown in Fig. 12, only  $S_1$  and  $S_2$  consists of secondary electrons emitted from the specimen. The other groups all give information from only backscattered electrons. The group  $S_2$  also contains information from backscattered electrons. An ordinary secondary electron image is produced by all the five signal groups,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $B_1$  and



$B_2$ , and even if  $S_3$ ,  $B_1$  and  $B_2$  are removed, the secondary electron image still contains information from backscattered electrons due to group  $S_2$ . This results in a contrast due to atomic numbers appearing in a secondary electron image.

#### d. Contrast Due to Electric and Magnetic Field

With regard to a specimen which, like a transistor, has a potential distribution over its surface, portions having a positive potential are prevented from emitting secondary electrons and therefore appear bright. This results in voltage contrast of a secondary electron image due to the potential distribution on the specimen surface.

Fig. 13 shows the measured intensity of secondary electrons when different voltages are applied to pieces of copper block in an experiment on a simplified voltage contrast phenomenon. It is known that the potential distribution on the specimen surface not only governs the yield of secondary electrons, but also the detector efficiency of capturing the secondary electrons. Namely, a change of the potential distribution on the specimen surface causes a change in the electric field distribution between the specimen and detector, and this affects the trajectories of the secondary electrons, thus changing the detector efficiency of capturing secondary electrons.

Magnetic field distribution on the specimen surface can also be observed on the secondary electron image.

#### e. Increased Brightness of Projecting Surfaces Due to Electric Field Concentration

As was described before, since a positive potential is given to the front of the detector for secondary electrons, the resultant electric field extends over the specimen surface. This electric field is naturally concentrated on the edges and needle point-like portions, thus accelerating the emission of secondary electrons. Consequently, the needle point-like portions on the specimen surface appear remarkably bright and some of the edges appear to be rimmed with bright fringes.

#### f. Contrast Control by Electronic Circuits

The contrast can be controlled also by electronic circuits, e. g. by "gamma control", DC level control or band-width control.

### 4 Contrast of Absorbed Electron Images

The intensity of absorbed electrons,  $i_a$ , as described before is expressed by

$$i_a = I_0 - (i_b + i_s + i_t)$$

If the specimen is sufficiently thick  $i_t = 0$ ; thus

$$i_a = I_0 - (i_b + i_s)$$

Since  $I_0$  is a constant, the adsorbed electron image to be obtained is a mixture of a backscattered electron image and a secondary electron image having their white and black portions reversed.

Although the double amount of information is contained in the absorbed electron image due to the above reasons, its analysis is often considerably difficult.

### Data Processing Unit

Based on a data processing device like a stored program computer, this unit is used for easier utilization of the obtained informations. It is applied to topographic analysis, quantitative correction for X-ray spectrometry, etc. One example of three-dimensional topographic analysis is the stereoscopic observation and measurement of a specimen which make most of the large depth of field of the SEM.

In case of the electron image, an incident electron probe with an extremely small opening angle can be used for image formation due to high counting efficiency of signal electrons which permits the intensity of the incident electrons to be minimized. As a result, the depth of field becomes

so large as to provide a clear image of a cubic space with the above depth of field. Therefore, if two scanning micrographs are taken with the electron probe with different incident angles, it is possible to carry out stereoscopic observation through a stereoscope, quantitative measurement of the specimen surface depth and the preparation of three-dimensional maps of the specimen surface depth (contour maps).

Generally, scanning micrographs for stereoscopic observation measurement are taken by changing the specimen tilting angle under an incident probe with fixed direction. The same result can be obtained also when the incident probe direction is changed whilst the specimen tilting angle is kept constant. A raster by the electron probe on the specimen is divided into two groups one of which is composed of the odd number scanning lines and the other group of the even number lines. The incident electron probe must have a different incident direction in the two groups which correspond to trasters on two cathode-ray tubes.

The other examples of topographic analysis include the measurement of grain size distribution measurement of the area of different phases and measurement of blood corpuscles, etc. (Fig. 14)

How complicated topography the SEM can analyze when connected with a computer, may depend entirely upon the future development of software for the analysis.

In the field of X-ray spectrometry, measuring operation is now being automated as well as the correction and analysis of the measurement results. The following Table shows an example of the accuracy of the X-ray microanalysis of stainless steel which was corrected for absorption, atomic number and fluorescence excitation effects. In Table 1 both the uncorrected and corrected values are compared with the result obtained by precise chemical analysis. Tab. I. shows also the corrections of the above X-ray microanalysis results.

If an X-ray microanalysis is made very carefully, 75 to 85 % of the corrected values of the measured results will be within a of  $\pm 5\%$  error.

Element	Weight percentage by XMA		Weight percentage by chemical analysis	Relative error between XMA and chemical analysis
	Uncorrected	Corrected		
$^{24}\text{Cr}$	16.260	13.306	13.31	-0.0240 %
$^{26}\text{Fe}$	81.900	83.534	83.52	+0.0133 %
$^{28}\text{Ni}$	0.199	0.271	0.28	-2.9800 %

Tab. 1. Correction of X-ray microanalysis results by a stored program computer. Specimen: Stainless steel, N. B. S. standard No. 4. Absorption correction, atomic number correction and fluorescence excitation correction were carried out.

Tab. 1. Korekcia výsledkov rtg. mikroanalýzy prevedená malým samočinným počítačom (s vnútorným programovaním) pre nehrdzavejúcu oceľ — štandardu N. B. S. č. 45. Korekcia bola prevedená na absorpciu, atómové číslo a fluorescenciu.

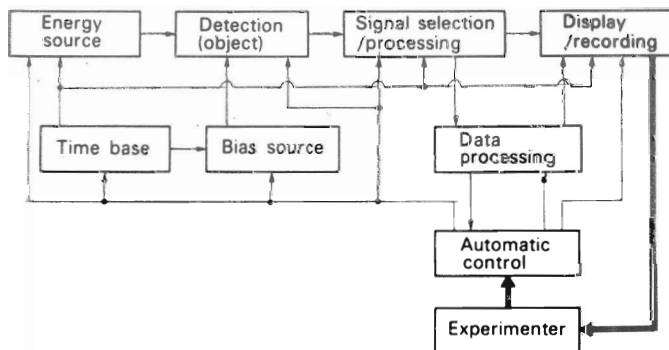
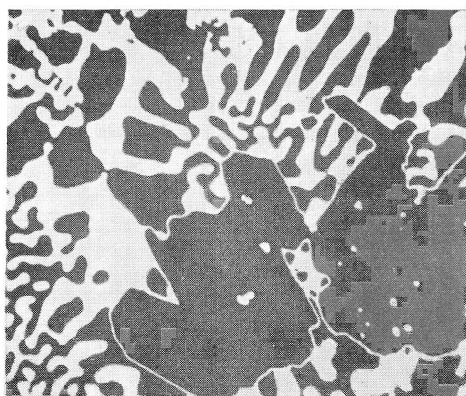


Fig. 15. Block diagram of a computer controlled electron probe instrument.

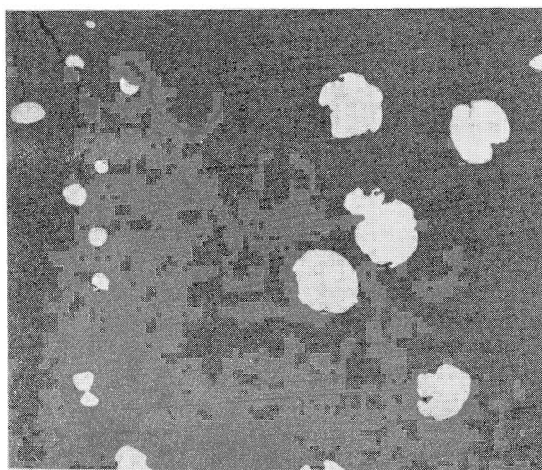
Obr. 15. Bloková schéma prístroja typu elektrónovej mikros sondy riadeného samočinným počítačom.



a



b



c

Fig. 14. Image processing by computer. a) Composition image produced by backscattered electrons, showing three image phases (white, gray and dark). Specimen: Al-Cu alloy. b) When processing image, (a), the gray phase is changed into white, and the white and dark phase into black. This processing is one of the steps for measuring the area of a certain phase. c) Measurement of particle size distribution of grains with moderately complicated shape. The white line under the grains shows that the grains were counted by the computer. This is image was measured by a program where only those grains larger than a certain size were counted.

Obr. 14. Spracovanie obrazových informácií pomocou samočinného počítača. a) Obraz skladby analyzovaného materiálu vytvorený odrazovými elektrónmi (3 fázy). b) Počas spracovania obrazových údajov predošlého snímku sivá fáza sa elektronicky premení na bielu a tmavá a biela v čiernu. Tým sa splnili prvotné podmienky k plošnej analýze prvej fázy. Zostáva ešte odfiltrovať zvyšky po bielej fáze viditeľné ako biele obrysy. c) Meranie veľkostnej distribúcie zŕn o zložitejších tvaroch. Biele vodorovné čiarky pod útvarmi označujú, že: 1. častice sú správne počítané 2. ktoré častice sú väčšie ako zvolená, predom nastavená hranica.

### Automated Electron Probe System

As mentioned so far, the functions of the SEM and XMA have already been combined in to one instrument, i. e., the EPI and the data processing based on the computer is now coming into a wide use, along with the operational automation of the EPI. (Fig. 15) In addition, there is an increasing demand that the EPI possess the function of a machining equipment, as well as of a measuring instrument.

### LITERATURE

EAMAN, D. R. — ISAST, J. A. 1971; Electron beam microanalysis Pt. I. Materials Research & Standards, ASTM, Vol. 11, Nov., pp. 8—78.

## Size distribution measurement and the Humphries' micrometer eyepiece

DEREK WILLIAM HUMPHRIES\*

(1 Fig, 1 Photo)

### Meranie zrnitostnej distribúcie a aplikácie Humphriesovho mikrometrického okulára

Úvodom práca charakterizuje problematiku zrnitostnej analýzy a niektoré možné definície pojmu „veľkosť zrna“ spolu s opisom niektorých semimanuálnych optických prístrojov na zrnitostnú analýzu.

Opis a charakteristika Humphriesovho mikrometrického okulára tvorí hlavnú časť článku. Je to prístroj na semiautomatickú mikroskopickú zrnitostnú analýzu na výbrusoch, nábrusoch alebo voľných zrn. Skladá sa (obr. 1) z vlastného mikrometrického okulára (1), kde sú uložené 2 pohyblivé vertikálne rysky na meranie priemeru zrna (najčastejšie Feretovho) a jedna horizontálna referenčná ryska; nastavovacieho kotúča (2), ktorý je spriahnutý s ryskami a ktorý kóduje veľkosť zrn po nastavení veľkosti zrna (jeho točením); spínacieho tlačidla (3), po stlačení ktorého registračná jednotka (6) zaradí veľkosť zrna do jedného zo 16 zrnitostných tried usporiadaných do radu s koeficientom  $\sqrt[4]{2}$ . Skutočná veľkosť častíc je závislá od zväčšenia objektívu a dĺžky tubusu mikroskopu. Nastavením pohyblivej časti tubusu možno koincidovať opísanú veľkostnú škálu s Krumbeinovou 'fí' škálou, ktorej vlastnosti sú v článku opísané. Prístroj možno kalibrovať pre každý objektív pomocou mikrometrického stolčeka. Za 1 hodinu možno analyzovať až 1000 zrn. Veľkou výhodou prístroja je jednoduchosť a cenová prístupnosť.

Prístroj je pripojiteľný na všetky druhy mikroskopov (monokulárne alebo binokulárne) a meranie možno robiť za každého druhu osvetlenia. Záverom sú podané príklady aplikačných možností zariadenia.

### Introduction

The measurement of the distribution of particle sizes is a familiar and important aspect of the analysis of a wide variety of natural and manufactured products.

Sieving, sedimentation and elutriation are well known methods for particle size analysis of dis-aggregated or 'loose' material, but clearly they are not applicable to continuous 'networks' of grains or cells as in a rock, a metal, or plant and animal tissue, with or without gas or fluid inclusions, pore spaces or matrix. For such materials it is necessary to measure each grain individually. The acquisition of data with a microscope fitted with a graticule is extremely slow and it is not surprising that such measurements are avoided whenever possible. Several attempts have been made to increase the rate of microscope data collection by partial automation and a review of some of these instruments has been given elsewhere (D. W. HUMPHRIES, 1969).

In recent years, fully automatic image analysis devices have been developed which will carry out particle sizing operations at high speed. Unfortunately, the very high cost of these instruments has tended to restrict their wide application.

\* Dr. Derek William Humphries, The University of Sheffield, Mappin Street, Sheffield 1, England

## Initial Design Considerations

In determining particle size distribution, it is common practice to group the individual size measurements into classes to permit the subsequent use of statistical measures. Therefore there appears to be little point in measuring each grain to a high degree of accuracy provided it can be placed into its correct size class.

In modern studies of sediments it is usual to define these classes in terms of a geometric scale rather than a linear one and to use the 'phi ( $\phi$ ) scale' of W. C. KRUMBEIN (1934, 1938). In this scale the limits of each class increase or decrease by a factor of  $\sqrt[4]{2}$ . For greater precision each class can be sub-divided into  $1/4 \phi$  units with a factor of  $\sqrt[4]{2}$ . The  $\phi$ -scale itself is a simple logarithmic conversion of the standard scale of sizes used for sieves. Thus  $\phi = -\log_2 \zeta$ , where  $\zeta$  is the size in millimeters. Part of the  $\phi$ -scale, together with the  $1/4 \phi$ -scale for sieves of the ASA and BSS range as follows:

Sieve size (mesh)	8	10	12	14	16	18	22
Size in mm	2.00	1.68	1.41	1.19	1.00	0.840	0.707
$\phi$ -scale	-1.00				0.00		
$\frac{1}{4} \phi$ -scale	-1.00	-0.75	-0.50	-0.25	0.00	0.25	0.50

An advantage of this scale is that class size limits are a simple cycle of numbers, each differing from the next by a value of 0.25 units. The negative sign in the definition makes the  $\phi$  values of the smaller particles (that is, the ones most commonly measured by sieves or microscope) positive.

This scale was adopted in designing the micrometer eyepiece and is preferred, but it will be shown later that although the size classes will be related by a factor of  $\sqrt[4]{2}$  on the millimeter scale (or  $1/4 \phi$  units of the Krumbein scale), their absolute values need not be those of the standard sieve sizes. It will also be shown that the factors controlling the absolute sizes of the classes depend on the exact magnification of the microscope objective and on the tube length of the microscope.

The second basic design factor concerns the particular parameter of a grain that it is desired to measure. It is common practice to express the size of a particle in terms of a single linear measurement. If the particle is sectioned as in a thin section or a polished surface, the dimensions of the section measured will not necessarily have any direct relationship to the dimensions of the grain from which the section was cut. For this reason, a number of 'statistical parameters' of grain size have been introduced, but their precise relationship to the 'true' size is still not fully defined.

The micrometer eyepiece has been designed to permit the measurement of several (linear) parameters. The various measures are summarised below.

### Grain size parameters

(a) *Direct linear measures* for use with 'loose' grains

1. *Long axis*: the maximum overall length of a grain independent of its orientation.
2. *Intermediate axis*: the maximum dimension of a grain in a direction perpendicular to the long axis.
3. *Short axis*: the maximum dimension of the grain in a direction perpendicular to the plane containing the long and intermediate axes.

It is usually not possible to measure all three axial dimensions simultaneously. Suitable techniques for handling small particles have been described by C. W. H. HULBE (1955) and D. W. HUMPHRIES (1966)

(b) *Statistical linear measures* for use with sectioned grains (Fig. 1)

1. *Martin's statistical diameter* (G. MARTIN, et al. 1928).
2. *Feret's statistical diameter* (I. R. FERET 1931).
3. The *maximum horizontal intercept* (W. C. KRUMBEIN, 1935).
4. The *horizontal intercept*
5. The *apparent long axis* (e. g. M. A. ROSENFELD 1953).

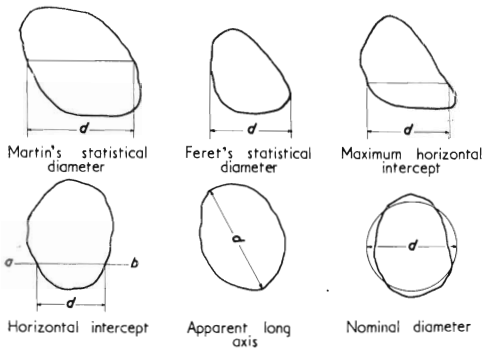


Fig. 1. Statistical measures for grain size description.  $d$  — grain diameter,  $ab$  is the reference line on which the horizontal intercept is measured.

Obr. 1. Štatistické deskriptory zrnitosti.  $d$  — priemer zrna,  $ab$  je referenčná priamka pozdĺž ktorej sa robí meranie horizontálneho priesečníka.

Of these measures, Feret's statistical diameter is probably the easiest to determine and is very commonly used. It is said by H. HEYWOOD (1946) to deviate from the nominal section diameter (see below) by about 12 %.

(c) *Measure based on the projected area of the grain.*

1. The *nominal sectional diameter* is the diameter of a circle of the same area as the grain projection. It has been used in the Zeiss-Endter particle size analyser (F. ENDTER and H. GEBAUER, 1956) and by A. HÖRSTEN (1960).

It has been noted already that the relationship between a size distribution of sectioned grains and the 'true' size distribution of the grains is not yet a completely solved problem. Some progress has, however, been made with the size distribution of sections of spheres and ellipsoids (see E. E. UNDERWOOD, 1970, for discussion).

### The Semi-Automatic Micrometer Eyepiece

The instrument is housed in a small light-weight aluminium box which can be attached to the eyepiece tube of the microscope by means of a short tube and clamp (Fig. 2). The box, which is fitted with its own  $\times 10$  Kellner eyepiece, can be placed to the left or the right of the microscope according to which eye the observer chooses to use. It can also be attached to a binocular microscope when a short length of tube to carry the second eyepiece can be placed in the eyepiece tube not occupied by the micrometer.

Two parallel vertical reference lines in the eyepiece micrometer are used to measure the grain image. A horizontal line is also present. The spacing of the vertical lines can be varied by rotation of the handwheel on the top of the instrument case. The linkage between the reference lines and the handwheel consists of light-weight frames to which are attached followers running on the edges of two specially designed cams.

The cam is so designed that  $20^\circ$  of rotation of the handwheel brings about a shift in the reference lines equivalent to  $1/4 \varphi$  units in the image plane of the microscope. The total movement is limited to  $320^\circ$  by stops. The range of  $320^\circ$  is divided into 16 classes. A rod with a push-button passes through the centre of the handwheel and carries at its lower end an arm to which is attached a knife edge and an electrical contact. Pressure on the spring-loaded push-button guides the contact on the arm onto one of sixteen contacts arranged outside the crown wheel. Each of these contacts is connected with an electromechanical counter in the counter bank. A seventeenth counter sums the total counts over the whole bank.

Should the size of a grain being measured coincide exactly with a  $1/4 \varphi$  unit, the knife edge on the contact arm throws the arm at random to one side or the other of the knife-edged teeth of the crown wheel.

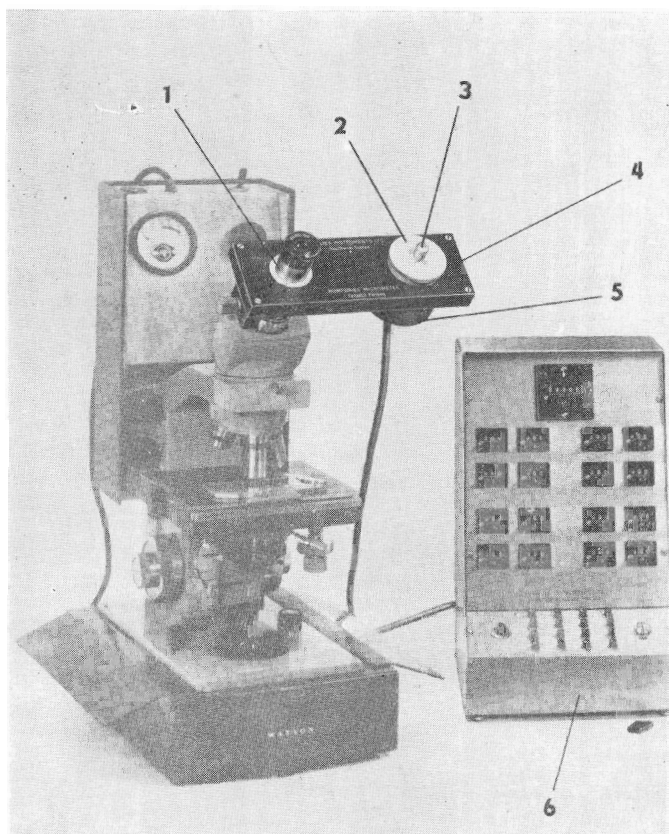


Fig. 2. The Humphries' Micrometer Eyepiece.

- 1 — The eyepiece and the hairlines (not visible).
- 2 — The sizing hand wheel.
- 3 — The contact (start) button.
- 4 — Instrument housing.
- 5 — The sizing cam (housed).
- 6 — The counter bank.

Obr. 2. Humphriesov mikrometrický okulár

- 1 — Okulár s pohyblivými ryskami
- 2 — Kotúč na nastavovanie rysiek, tj. veľkosti zrna
- 3 — Registračné tlačítko
- 4 — Teleso mikrometrického okuláru.
- 5 — Triediaca jednotka
- 6 — Počítacia jednotka

### Setting up and Range for Size Measurement

The micrometer eyepiece is inserted into the eyepiece tube of the microscope and lightly clamped into position. The microscope is then focussed on a stage micrometer with the reference lines at their maximum spacing. With many objectives it is found that the reference line spacing is close to an exact  $\frac{1}{4} \phi$  unit and can be made precisely so by slackening the clamping screw and raising or lowering the eyepiece micrometer in the eyetube of the microscope. It will be necessary to refocus the microscope throughout this operation. When coincidence is obtained the micrometer is re-clamped and this adjustment is not disturbed while the particular objective is in use. It will be noted that the adjustment is thus made by varying the tubelength of the microscope. With microscopes fitted with a rack and pinion to adjust the tube length great care must be taken that this adjuster is not disturbed once the micrometer is set up. In use, the side of grains or the section is traversed across the field of view using the mechanical stage and as each grain comes to the centre of the field the reference lines are adjusted until they just touch the image of the grain at te position for the particular parameter being measured (Feret's diameter is the easiest to use). The contact button is pressed and the grain is automatically counted in the appropriate size class. It has been found that objectives of nominally the same magnification by the same maker vary considerably in true magnification. Thus it may be possible to set the scale to exact  $\frac{1}{4} \phi$  units in cases of difficulty by changing the objective. However, in the event of this not being possible, a new scale can be calculated by setting up as before, noting the stage micrometer dimension at the maximum opening of the reference lines and taking this value as the initial value of the scale. The complete scale is calculated by dividing



this value by  $\sqrt[4]{2} (= 1.189)$  to give the lower limit of the first (coarsest) class and repeating this over sixteen classes. Alternatively, the phi value can be calculated from the identity given earlier and the class limits determined simply by adding the value of  $0.25 \phi$  units successively.

The eyepiece can thus be set up for any objective of any magnification either on the exact scale of  $1/4 \phi$  units or on a calculated scale. With a  $\times 95$  objective the lower limit of the scale of sizes is approximately 0.004 mm. The overall range of size that can be measured with any single objective is in the ratio of 16 : 1. If the range of particles present in any preparation exceeds this limit, then the particles larger and smaller than the limits of the micrometer can be counted manually if few in number (i. e. counted as 'greater than' or 'smaller than') or included in the limiting classes which then must be regarded as open ended. At present is it not possible to change objective during an analysis and if it is desired to count larger or smaller particles by changing the objective, this objective must be calibrated by movement of the micrometer and a new analysis commenced. It has been found, however, that in many routine analyses on particular materials, once a suitable objective has been chosen, it is rarely necessary to change it.

### Accuracy of Measurement

The accuracy of the instrument depends essentially on the profile of the cam and the position of the crown wheel teeth. The maximum error for any division between classes at the coarser end of the scale is less than 1 % of the true size at that position and less than 2 % at the fine end.

### The Counter Bank

The seventeen counters are set up in a  $4 \times 4$  bank with the totalising counter above them (Fig. 2). All counters can be reset to zero after each analysis. Each of the counters has its own push-button by which it can be operated independently of the eyepiece for simple counting of phases or attributes such as color or shape. The  $4 \times 4$  arrangement allows simultaneous counting of two attributes such as roundness and sphericity over a limited number of classes.

### Counting Rate and Grain Count

The measurement of the long axis involves the rotation of the microscope stage and it should be noted here that the eyepiece micrometer should not be rotated in the eyepiece tube since this will upset the setting of instrument as well as cause wear to the tube. About 400 grains per hour can be measured without undue fatigue. It is however, much quicker and simpler to count grains using the statistical measures and about 1000 grains per hour can be counted using Feret's diameter. The counting rate is measurably reduced if large areas of empty slide have to be traversed. Not surprisingly, counting grains in continuous networks is quicker than counting loose grains. The counting rate using an ordinary eyepiece scale, pen and paper and allowing time for classification is rarely more than 100 grains per hour, and often falls to 30 grains or less per hour after a prolonged spell of measuring.

The number of particles to be classified is determined by the purpose of the analysis and the accuracy required. M. A. ROSENFELD (1953) quoting W. J. DIXON and F. J. MASSEY (1951) suggested that the minimum number of grains would be that which satisfies specified confidence limits of the mean and this topic is discussed by E. E. UNDERWOOD (1970) However, it appears that most authors regard a count of 400-500 grains per analysis to be adequate.

### Concluding Remarks

The micrometer eyepiece greatly increases the rate of counting particles for grain-size distribution determinations compared to fixed graticule methods. It enables the operator to retain full control over the analysis, a feature of considerable importance where it is necessary to size a single component in a multi-component system where differentiation of components may require the full resources of the polarising microscope. It also enables a check to be made on the performance of fully automatic image devices and to select materials suited to their high-speed capabilities. Furthermore,

the comparatively low cost of the instrument puts an efficient means of particle size analysis within reach of many laboratories which hitherto have rejected microscopic methods as too slow and too tedious yet were prevented by financial considerations from entering the field of fully automatic image analysis or considered that these instruments were incapable of solving their particular problem.

#### *Acknowledgements*

A considerable debt of gratitude is owed to Mr. H. M. MALIES of Malies Instruments Limited, Southwick, Brighton, England, the maker of the Humphries' micrometer eyepiece, who greatly improved the original device designed and made by the writer.

#### REFERENCES

- DIXON, W. J. — MASSEY, F. J. 1951: *Introduction to Statistical Analysis*. New York, Wiley.
- ENDTER, F. — GEBAUER, H. 1956: Ein einfaches Gerät zur statistischen Auswertung von mikroskopischen bzw. elektronenmikroskopischen Aufnahmen. *Optik*, Vol. 13, pp. 97—101.
- FERET, L. R. 1931: La grosseur des grains des matières pulvérulentes. *Assoc. Internat. pour l'Essai des Mat.*, Zurich, 2D.
- HEYWOOD, H. 1946: A comparison of methods of measuring microscopical particles. *Bull. Inst. Min. Met.*, No. 477, 14 p.
- HÖRNSTEN, A. 1960: A method and set of apparatus for mineralogic — granulometric analysis with a microscope. *Bull. Geol. Inst., Univ. of Upsala*, Vol. 38, pp. 105—137.
- HULBE, C. W. H. 1955: Mounting techniques for grain size and shape. *J. Sediment. Petrol.*, Vol. 25, pp. 302—303.
- HUMPHRIES, D. W. 1966: Mounting sand grains for three dimensional analysis. *Sedimentology*, Vol. pp. 241—245.
- HUMPHRIES, D. W. 1969: Mensuration methods in optical microscopy, *Advances in optical and electron microscopy*, Vol. 3, pp. 33—98. Acad. Press, London.
- KRUMBEIN, W. C. 1934: Size frequency distribution of sediments. *J. Sediment. Petrol.*, Vol. 4, pp. 65—77.
- KRUMBEIN, W. C. 1935: Thin section machanical analysis of indurated sediments. *J. Geol.*, Vol. 43, pp. 482—496.
- KRUMBEIN, W. C. — PETTIJOHN, F. J. 1938: *Manual of sedimentary Petrography*. Appleton — Century — Crofts, New York.
- MARTIN, G. 1923: Researches on the theory of fine grinding. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, Vol. 23, pp. 61—109.
- ROSENFELD, M. A. 1953: A comparison of sieve and thin section techniques for size analysis. *J. Geol.*, Vol. 61, pp. 114—132.
- UNDERWOOD, E. E. 1970: *Quantitative Stereology*. Addison — Wesley, Reading, Massachusetts,

## Rozbor niektorých prevádzkových vlastností prístrojov typu mikrosondy s osobitným zreteľom na kvantitatívnu analýzu nerastov

(8 obr., 8 fot. a 7 tab. v texte)

GEJZA M. TIMČÁK\* — ZDENĚK KOTRBA\*\*

### The applicability of microprobe type instruments to quantitative mineral analysis

A comparison of performance characteristics of various microprobe type instruments is given and their suitability for mineral analysis discussed. The paper deals with those technical parameters of the 'microprobes' which are considered to be of greatest importance for routine and in-plant work. Further the applicability of energy-dispersive X-ray spectrometer systems and ion microprobes to mineral research are described.

Mikroanalytika geologických vzoriek je už natoľko rozvinutá, že možno vyčleniť mikroanalýzátory vzlašt vhodné na tieto účely. Pri voľbe röntgenového mikroanalýzátora treba vychádzať z charakteru analyzovaných vzoriek. Volený mikroanalýzátor musí umožňovať čo najkvalitnejšiu, najkomplexnejšiu a pritom čo najrýchlejšiu analýzu.

Základy röntgenovej analýzy tohto druhu položil H. MOSELEY (1913) zistením možnosti chemickej analýzy rozborom rtg spektra budeného bombardovaním elektrónov. Základy rozvoja mikroanalýzátorov možno hľadať v zdokonalení fluorescenčnej röntgenovej analýzy a v rozvoji elektrónovej mikroskopie v štyridsiatych rokoch tohto storočia. Fluorescenčná röntgenová analýza bola rozšírená použitím väčších analyzačných kryštálov, presných spektrografov, vývojom detektorov a zhodnocovacích jednotiek.

Rozvoj elektrónovej mikroskopie tiež značne urýchlil vývoj konštrukcie röntgenového mikroanalýzátora. Zásľuhou vývoja elektrostatických šošoviek, ich zaostrovacích a zobrazovacích vlastností bolo nakoniec možné zaostriť elektrónový zväzok v priemere asi jedného mikrónu, a tak vznikla elektrónová sonda. V tom čase Smith a Oatley zostrojili rastrovací mikroskop použitím detekcie odrazených elektrónov.

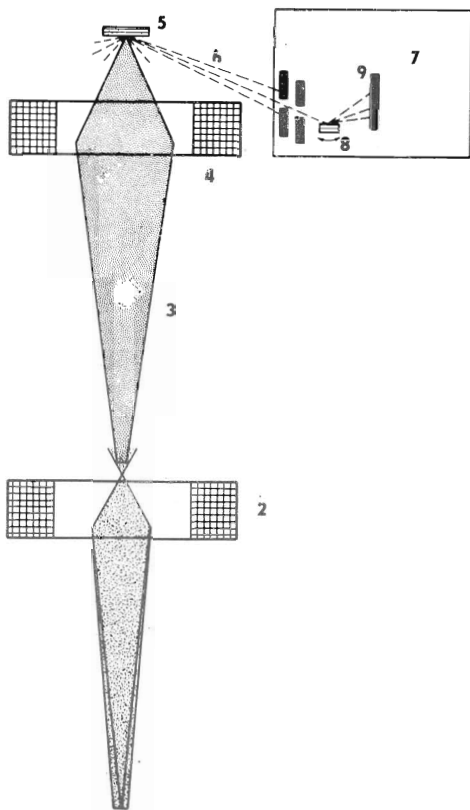
Myšlienka spojiť elektrónový mikroskop s röntgenovým spektrálnym analýzátorom vznikla v roku 1947. J. HILLIER vo svojom patente navrhuje meranie vlnovej dĺžky a intenzity röntgenového žiarenia vzbudeného v určitom objeme vzorky, kam dopadá zaostrený elektrónový zväzok. Obr. 1 vysvetľuje podstatu tohto röntgenového mikroanalýzátora.

Túto myšlienku konštrukčne realizovali R. CASTAING a GUINER (1951). Na svoje prvé pokusy použili upravený elektrónový mikroskop s elektrostatickými šošovkami, čím vytvorili statický röntgenový mikroanalýzátor.

Zároveň s R. CASTAINGOM na tomto probléme pracoval aj I. B. BOROVSKIJ (1956), ktorý vyvinul obdobný prístroj. Elektrónový lúč sa zaostroval dvoma šošovkami. Vybrané miesto na vzorke sa pozorovalo metalografickým mikroskopom s objektívom s dlhou ohniskovou vzdialenosťou a pomocou zrkadla umiestneného pred vzorkou. Röntgenové žiarenie bolo analyzované nepohyblivým kryštálom zakriveným na priemer 300 mm. Elektrónooptický systém a detektor pulzov bol umiestnený na pohyblivých ramenách. Týmto prístrojom vybaveným elektrickým posuvom vzoriek bolo možno robiť lineálnu analýzu. Prístroj je znázornený na obr. 2.

\* Ing. Gejza M. Timčák, Laboratórium pre výskum nerastných surovín, Banická fakulta VŠT, Švermova 5c, Košice.

\*\* Ing. Zdeněk Kotrba, Ústřední ústav geologický, Hradební 9, Praha 1.

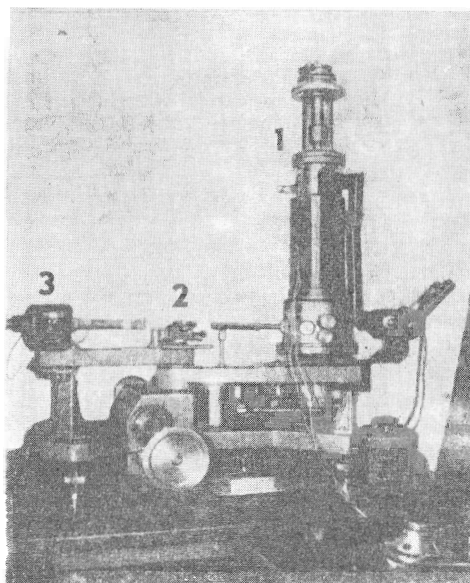


Obr. 1. Schéma Hillierovho röntgenového mikroanalyzátora

Fig. 1. Principal scheme of the Hillier micro-analyser 1 — zdroj elektrónov (electron gun), 2 — 4 — elektrónové šošovky (electron lenses), 3 — zväzok elektrónov (electron beam), 5 — vzorka (specimen), 6 — rtg žiarenie (X-rays), 7 — rtg spektrometer (X-ray spectrometer), 8 — kryštál (crystal), 9 — fotografická doska alebo detektor (photographic plate or ion chamber).

Obr. 2. Pohľad na Borovského mikroanalyzátor

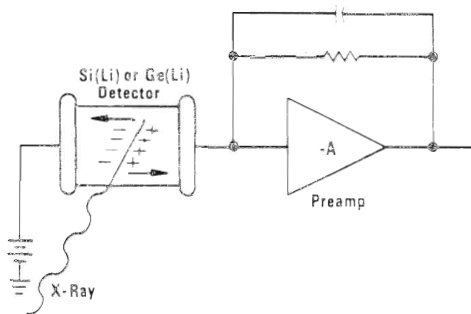
Fig. 2. Borovski's X-ray microprobe 1 — elektrónové delo (electron column), 2 — kryštál (crystal), 3 — detektor (detector).



Po období priekopníckych prác sa prístroje tohto druhu začali konštruovať v laboratórnom meradle. Vyvinuté prístroje sa vyznačovali odlišnosťou koncepcií (pozri L. S. BIRKS 1963). L. S. BIRKS a J. F. BROOKS (1957) zostrojili prístroj s jednou šošovkou a s rozlišovacou schopnosťou 5  $\mu\text{m}$ , ako aj prístroj s dvoma šošovkami, ktorý mal rozlišovaciu schopnosť 1  $\mu\text{m}$ .

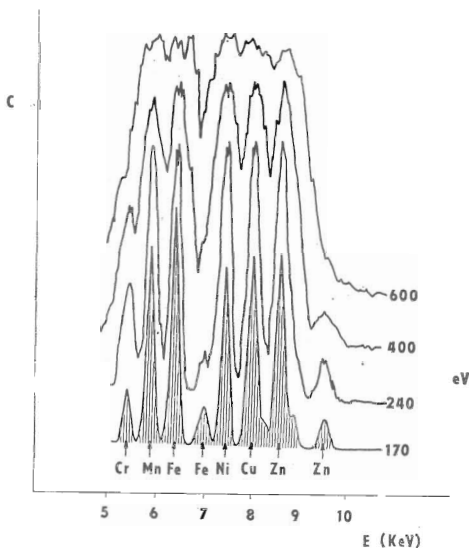
Od roku 1956 sa röntgenové mikroanalyzátory vyrábajú továrensky. Najnovšie elektrónové mikrosondy sú osadené a vybavené celým radom nových funkčných jednotiek, umožňujú nové analytické prístupy a majú s pôvodnými mikroanalyzátormi spoločný iba základný princíp. V elektronickej časti sa v súčasnosti používajú väčšinou integrované obvody umožňujúce širokú aplikáciu číslicovej logiky. Aj mechanické časti sú oveľa dokonalejšie; reprodukovateľnosť polohy vzorky sa pohybuje v rozmedzí  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ ; reprodukovateľnosť polohy spektrometrov  $\pm 0,005^\circ$ .

R. M. DOLBY (1959) opísal nový aspekt röntgenovej analýzy; namiesto disperzie vlnovej dĺžky uplatnil disperziu energie vzbudeného röntgenového žiarenia, ktorá charakterizuje jednotlivé prvky podobne ako ich vlnová dĺžka. Táto metodika je už pomerne dôkladne prepracovaná (J. C. RUSS 1971). Na detekciu sa namiesto konvenčných scintilačných a proporcionálnych detektorov používajú polovodičové snímače (Si/Li alebo Ge/Li). Funkčný princíp detektora je znázornený na obr. 3. Rozdiel medzi citlivosťou konvenčných a polovodičových detektorov je zrejmy z obr. 4a a 4b. Priemyselne vyrábané



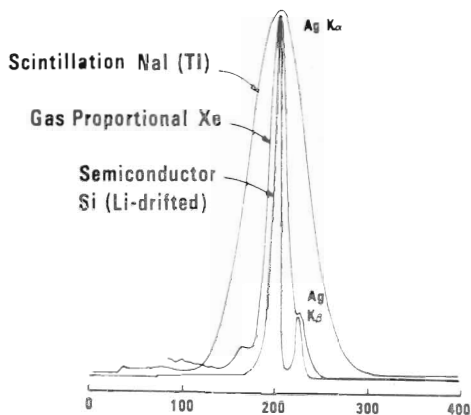
Obr. 3. Elektronická funkčná schéma polovodičových detektorov (podľa ORTEC)

Fig. 3. The functional scheme of the semiconductor radiation detector. (An X-ray, entering the detector produces free charge carriers, linearly proportional in number to the energy of the X-ray, which are then collected on the electrodes. The resulting charge is collected by the preamplifier which converts it by integration to a voltage pulse.)

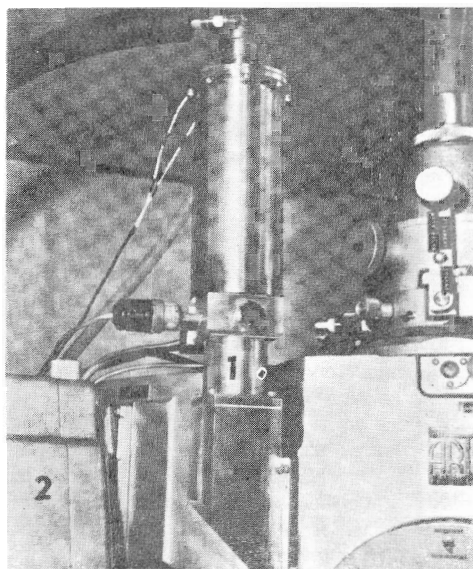


Obr. 4b. Vplyv rozlišovacej schopnosti detekčného systému na senzitivnosť energetickej analýzy (základná krivka je posunutá)  
C — počet pulzov, E — energia

Fig. 4b. A comparison of system resolution on adjacent elements (after KEVEX)  
C — counts, E — energy



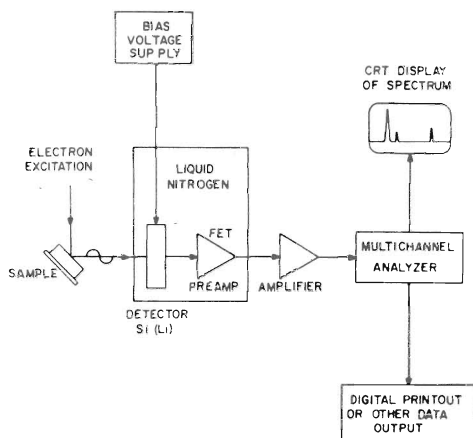
Obr. 4a. Porovnanie rozlišovacej schopnosti jednotlivých typov detektorov (podľa Nuclear Diodes).



Obr. 4c. Príklad inštalácie „nedisperznej“ jednotky (KEVEX) na klasickej mikrosonde (ARL: EMX-SM)  
1 — detektor energie rnt žiarenia, 2 — konvenčný spektrometer

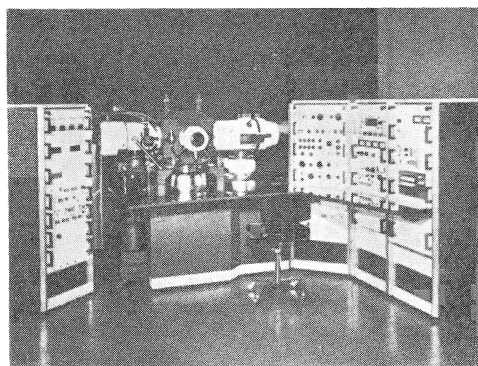
Fig. 4c. The installation of a 'nondispersive' unit on a microprobe 1 — the 'nondispersive' detector housing, 2 — the 'dispersive' spectrometer

jednotky na energetickú röntgenovú analýzu sa zhotovujú v dvoch variantoch: ako jednotky, ktoré slúžia ako prídavné zariadenia k röntgenovým mikroanalýzátorm (obr. 4c), rastrovacím elektrónovým mikroskopom alebo konvenčným elektrónovým mikroskopom; alebo ako samostatné jednotky s vlastným zdrojom röntgenového alebo rádioaktívneho žiarenia. Schéma typického prístroja je na obr. 5. Porovnanie technických a niektorých prevádzkových parametrov energetických röntgenových analyzátorov (používa sa aj termín „nedisperzné“) je v tabuľke I, II. Uvedené prístroje sú na rýchlu semikvantitatívnu analýzu ideálne.



Obr. 5. Funkčná schéma typického röntgenového analyzátoru (EDAX fy Nuclear Diodes)

Fig. 5. The block diagram of a typical energy — dispersive x-ray analyser



Obr. 6a. Iónová mikrosonda IMS 300 fy CAMEEA

Fig. 6a. The CAMECA Ion microprobe IMS 300

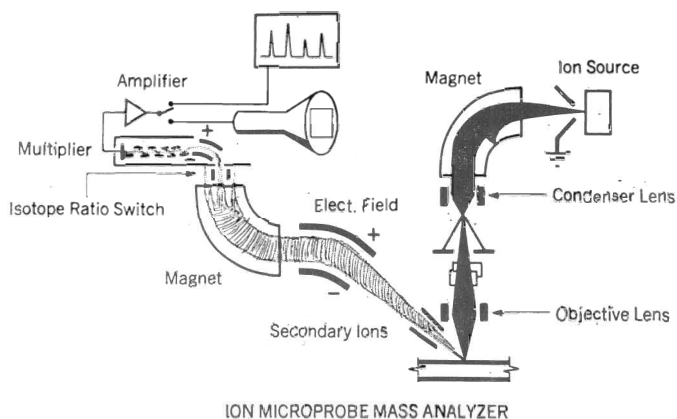
R. CASTAING — G. SLODZIAN (1962) opísali ďalší prístroj mikrosondového typu, pri ktorom použili namiesto elektrónovej sondy zväzok iónov. Primárny lúč iónov vyráža pri dopade na vzorku prúd sekundárnych iónov, ktoré sa potom oddeľujú a analyzujú v upravenom hmotovom spektrometri. Dnes poznáme už viac konštrukcií iónových mikrosond (H. LIEBEL 1967, C. A. ANDERSEN — J. H. HINTHORNE 1971), ktoré pracujú najčastejšie s argónovým alebo kyslíkovým (+ alebo —) zväzkom iónov.

Hlavnou výhodou iónového mikroanalýzátora je schopnosť analyzovať všetky prvky periodickej sústavy, hlavne všetky ich izotopy. Ďalšou jeho výhodou je presnosť a citlivosť, ktorá sa v niektorých prípadoch pohybuje až do nízkych ppb oblastí. Sériovo vyrábané iónové mikrosondy umožňujú skoro všetky druhy meraní, ktoré sa dajú robiť na röntgenových mikrosondách. Výhodou röntgenového mikroanalýzátora však zostáva, že napríklad intenzita budeného röntgenového žiarenia je úmerná koncentrácii príslušného prvku vo vzorke, a ďalej to, že analytické metódy sú preň už prijateľne štandardizované. Úbytok materiálu pri jednej analýze iónovým mikroanalýzátorm predstavuje asi  $10^{-11}$  g. Odleptávanie iónov na povrchu vzorky umožňuje študovať aj migráciu atómov. Rozloženie jednotlivých prvkov do hĺbky možno sledovať zo závislosti koncentrácie prvkov od hĺbky erózie primárnym iónovým zväzkom. Funkčná schéma iónového analyzátoru (obr. 6a) je na obr. 6b.

V prítomnosti treba počítať aj s možnosťou aplikácie Augerovej elektrónovej spektroskopie, pri ktorej sa využíva jav, že energia Augerových elektrónov (P. AUGER 1925) vzbudených pri dopade elektrónového lúča na povrch vzorky sa môže použiť na identifikáciu atómov, z ktorých boli elektróny uvoľnené (SIEGBALM et al. 1967, D. R. BEAMAN — J. A. ISASI 1971). Túto metódu možno výhodne použiť na analýzu tzv. ľahkých prvkov (v tomto prípade s atómovým číslom menším ako 32). Hranica dokázateľnosti sa zvyčajne pohybuje od 10 do 1000 ppm. Niektorí výrobcovia rastrovacích elektrónových mikroskopov (napr. Ultrascan) dodávajú Augerov spektrometer ako doplnkovú jednotku.

Obr. 6b. Funkčná schéma iónového mikroanalýzátora (IMMA fy Applied Research Laboratories)

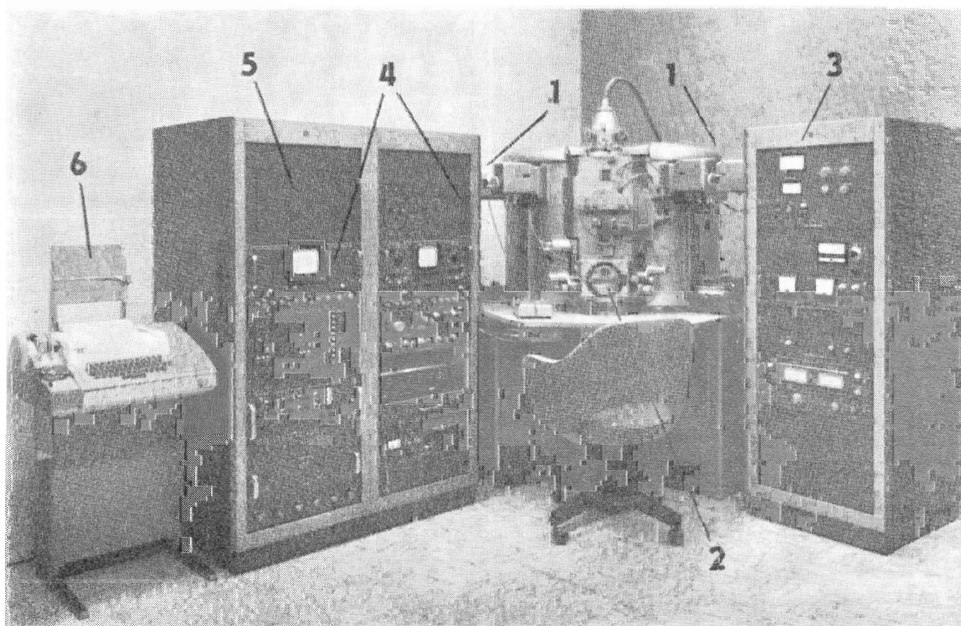
Fig. 6b. The block diagram of an ion microprobe



### Typy röntgenových mikroanalýzátorov

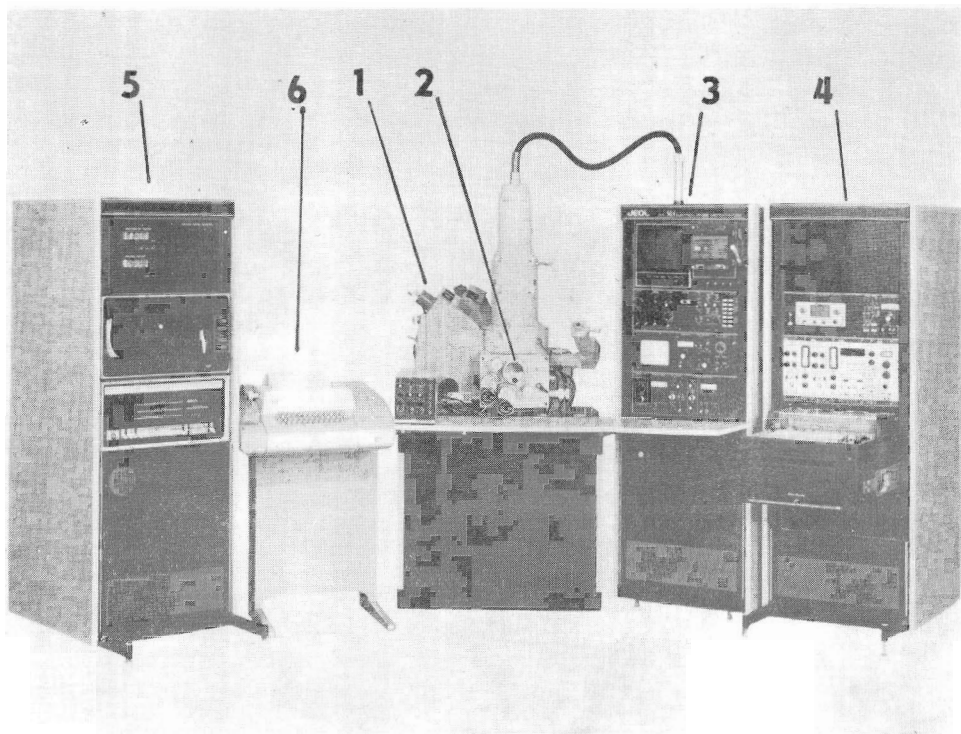
Röntgenové mikroanalýzátory možno podľa typu konštrukcie rozdeliť takto:

Prvú skupinu tvoria mikrosondy, ktorých elektrónoptický systém je umiestnený v spoločnom priestore so spektrometrami. Tieto typy mikrosond majú veľkú vzorkovú komoru, v ktorej možno umiestniť väčší počet vzoriek (najmenej 4). Majú dostatok priestoru na umiestnenie príslušenstva v elektrónoptickom systéme, avšak si vyžadujú pomerne dlhý čas na vytvorenie vákuua. Tento typ elektrónových mikrosond reprezentujú prístroje: EMX-SM firmy Applied Research Laboratories (obr. 7a) a XMA-S firmy Hitachi a i.



Obr. 7a. Mikrosonda EMX-SM  
1 — spektrometer, 2 — vzorková komora, 3 — zdroj VN, 4 — nukleonika, 5 — riadiaci minipočítač, 6 — ďalekopis.

Fig. 7a. The EMX-SM (ARL)



▲  
Obr. 7b. Mikrosonda JXA50A (opis pozri na obr. 7a)

Fig. 7b. The JXA50A (JEOL) (For explanation see Fig. 7a)

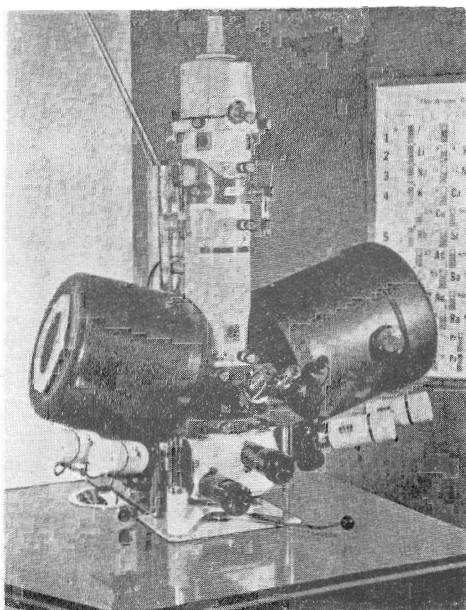
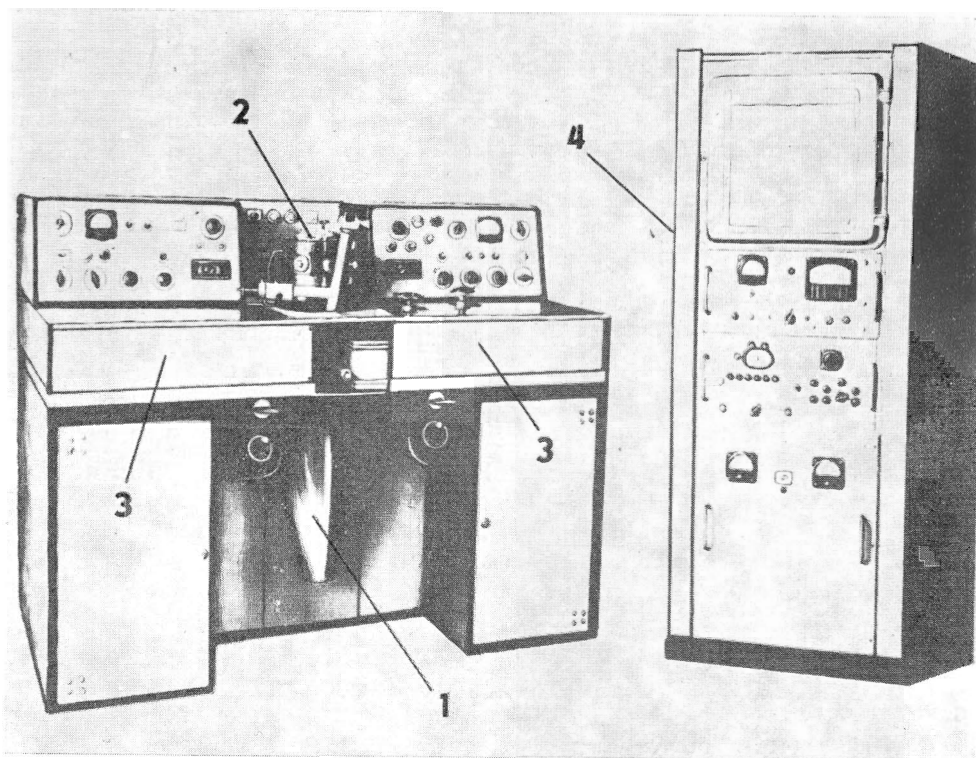


Fig. 7c. The MS-46 (CAMECA)

Obr. 7c. Mikrosonda MS-46





Obr. 8. Sovietsky rtg mikroanalýzátor MAR-I (opis pozri na obr. 7a)

Fig. 8. The MAR-I (SASU-RI) (For explanation see Fig. 7a)

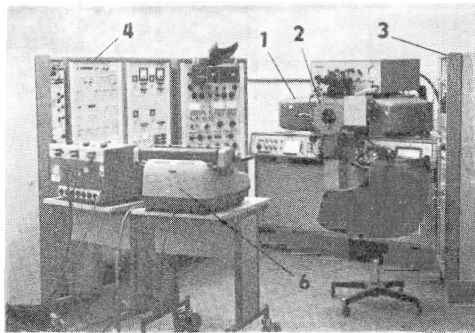
Druhú pomerne početnú skupinu tvoria mikrosondy so zvislým elektrónooptickým systémom a s oddelenými spektrometrami. Celý elektrónooptický systém je pomerne ľahko prístupný a rýchlo demontovateľný. Vzorková komora však býva menšia, a preto do nej možno umiestniť menší počet vzoriek. Priestor spektrometrov možno zavzdušniť bez prerušenia činnosti elektrónooptického systému. Prístroje môžu byť vybavené viacerými, niekedy až štyrmi spektrometrami. Do tejto skupiny možno zaradiť prístroje, ktoré vyrábajú firmy: JEOL Ltd. (obr. 7b), CAMECA (obr. 7c), MAC, SASU-RI, „Burevesnik“ (obr. 8) a i.

Do skupiny prístrojov s automatickým nastavovaním spektrometrov patria dva typy mikrosond: Microscan 5 (obr. 9), výrobok firmy CSIL Cambridge, ktorý má posuv spektrometrov, ako aj vzoriek zaistený pomocou servozariadení. Elektrónooptický systém je uložený vodorovne. Zaujímavú konštrukciu má mikrosonda SEM-2 firmy Associated Electrical Industries. Prístroj má iba jeden spektrometer riadený servojednotkou. Prvky, ktoré sa majú analyzovať, sa volia vopred a spektrometer sa posúva do príslušných polôh automaticky. Nevýhodou tohto systému je, že nemožno súčasne analyzovať viac prvkov; výhodou je zvýšená spoľahlivosť a jednoduchosť.

Do poslednej skupiny patria prístroje, ktoré vznikli adaptáciou rastrovacích a konvenčných elektrónových mikroskopov. Výhodou je ich univerzálnosť, nevýhodou komplexnosť procesu hodnotenia získaných údajov. Ako príklad možno uviesť elektrónovú mikrosundu firmy Siemens — Elmisonde a prístroj EMMA-4 firmy AEI; JSM U-3 firmy JEOL alebo obnovenie prístroja Stereoscan firmy CSIL Cambridge.

## Najdôležitejšie technické parametre röntgenových mikroanalyzátorov

Vybavenie röntgenových mikroanalyzátorov je už pomerne ustálené, takže každý typ poskytuje približne rovnaké analyzačné možnosti, t. j. napr. bodovú kvantitatívnu analýzu so zápisom hodnôt pulzov, intenzity röntgenového žiarenia, lineálnu a plošnú analýzu, detekciu sekundárnych a odrazených elektrónov, registráciu vzorkového prúdu atď. Vybavenie mikrosond ďalšími zhodnocovacími jednotkami (napr. energetickým spektrometrom, Augerovým spektrometrom, jednotkou na vyhľadávanie vzácných minerálov, na modálnu analýzu alebo malým samočinným počítačom) je síce možné, ale je do určitej miery obmedzené cenou prístroja (okolo 100 000 až 120 000 US). Na porovnanie možno uviesť, že cena prístroja na energetickú röntgenovú analýzu sa pohybuje okolo 20 000 dolárov, cena iónovej mikrosondy okolo 250 000 dolárov. Prítom jednotlivé typy mikrosond majú odlišné konštrukčné usporiadanie, ktoré ich predurčuje na určitý typ práce. Konštrukčné usporiadanie má vplyv aj na pracovný postup pri analýze.



Obr. 9. Röntgenový mikroanalyzátor Microscan 5

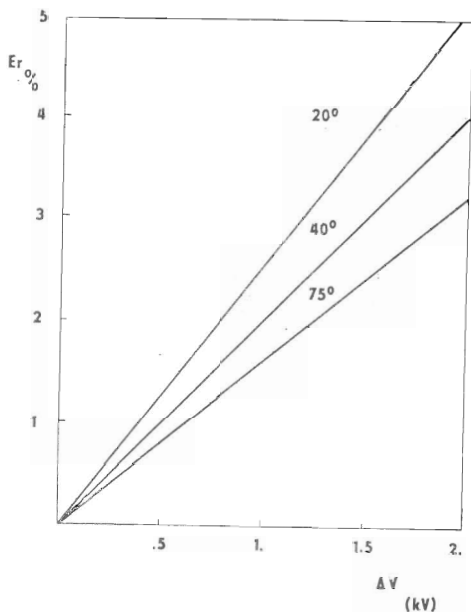
Fig. 9. The Microscan 5 (Cambridge Scientific Instruments Ltd.)

Všimnime si niekoľko dôležitých parametrov z hľadiska analýzy minerálov a hornín. Pri tejto práci sa najčastejšie stanovuje kvantitatívne zloženie pomocou bodovej analýzy, ďalej modálna analýza, štruktúrne vlastnosti minerálov a hornín, zrnitostné zloženie minerálov a plošné rozloženie prvkov v mineráloch.

Výstupný uhol elektrónov. Veľkosť výstupného uhla ovplyvňuje podmienky kvantitatívnej analýzy, ako aj korekciu absorpcie. Pri väčšom výstupnom uhle dosahuje hodnota absorpčnej korekcie nižšie hodnoty (obr. 10). Podobne rozdiel medzi nominálnou a skutočnou hodnotou urýchľovacieho napätia ovplyvňuje správnosť výsledku. Jeho hodnota je tiež závislá od veľkosti výstupného uhla. Nerovnosť povrchu ovplyvňuje intenzitu vystupujúceho röntgenového žiarenia tým viac, čím menší je výstupný uhol. Je potrebné dbať na to, aby sa skutočný uhol pri meraní intenzity röntgenového žiarenia na vzorke a na štandarde nenechal, aby mal nominálnu hodnotu. Vplyv naklonenia roviny povrchu vzorky na chybu vypočítaného obsahu MgO v olivíne (48,1%) pri rozličnom výstupnom uhle je uvedený na obr. 11. Z obrázku je zrejmy závažný vplyv výstupného uhla na správnosť výsledku (I. R. SWEATMAN — I. V. P. LONG 1969).

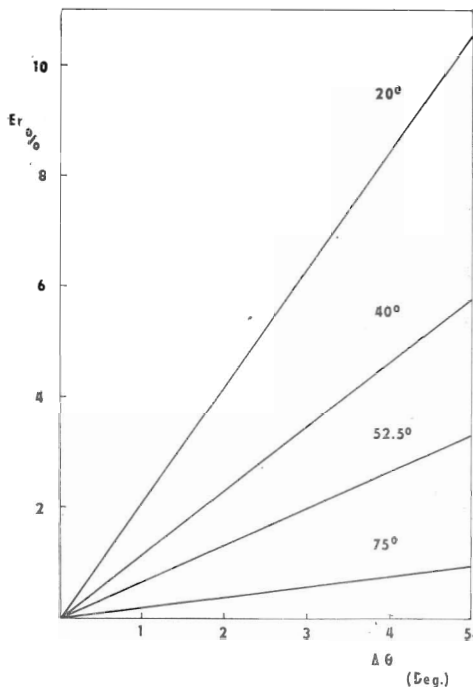
Priemer fokusačnej kružnice. Intenzita röntgenového žiarenia dopadajúca na detektor závisí aj od priemeru fokusačnej kružnice. Čím má kružnica menší priemer, tým je intenzita röntgenového žiarenia dopadajúca na detektor väčšia. Spektrometre s malým priemerom kružnice poskytujú vyšší počet pulzov a umožňujú prácu s pomerne nízkym urýchľovacím napätím a nízkymi hodnotami vzorkového prúdu. Tieto podmienky sú výhodné pri analýze minerálov, pretože vývinom tepla v mieste dopadu elektrónového lúča sa niekedy rozkladajú. Spektrometre s malým priemerom však majú nižšiu rozlišovaciu schopnosť.

Presnosť a opakovateľnosť posunu vzorky. Pri stanovení väčšieho počtu prvkov (len tak ako pri lineálnej analýze) sa na vzorke cyklicky vyhľadávajú rovnaké miesta. V takých prípadoch je nevyhnutné, aby sa dali zvolené miesta pomocou zaznamenaných súradníc znovu presne nastaviť pod lúč elektrónov. V tabuľkách III a IV sú niektoré údaje o mikrosondách, ktoré sú bežne na európ-



Obr. 10. Závislosť korekcie od absorpcie (pri 20 kV)  $\Delta V$  a výstupného uhla vypočítaného pre Si v olivíne  
 $E_r$  — chyba,  
 $\Delta V$  — rozdiel v nominálnom a skutočnom urýchľovacom napätí.

Fig. 10. The absorption correction vs.  $\Delta V$  and take-off angle function for Si in olivine  
 $E_r$  — error,  $\Delta V$  — accelerating voltage



Obr. 11. Vplyv naklonenia roviny vzorky na chybu výsledku (pri 20 kV) pri rozličnom výstupnom uhle  
 $E_r$  — chyba,  $\Delta\theta$  — uhol naklonenia

Fig. 11. The effect of the sample tilt on the measurement error at different take-off angles  
 $E_r$  — error,  $\Delta\theta$  — tilt angle

skom trhu (pozri literatúru — prospekty). Údaje sme prevzali väčšinou z firemnej literatúry s výnimkovhodnot P/B, ktoré boli namerané (H. U. HELFMEISTER 1971).

Porovnávať vlastnosti elektrónových a iónových mikrosond možno na základe údajov v tabuľke V. Stabilita mikrosondy. Pod týmto termínom rozumieme schopnosť udržať konštantné hodnoty elektrónooptického systému a elektronických zhodnocovacích jednotiek. Je to pri kvantitatívnej bodovej analýze jedno z najdôležitejších kritérií. Osobitne je potrebné, aby mikrosonda dávala konštantné hodnoty počas celého merania, prípadne celej série meraní. Pre kvantitatívnu analýzu je stabilita prístroja prijateľná, ak sa konštantná hodnota udrží počas 1 až 2 hodín. Dlhodobá stabilita sa určuje zo zmien pulzov nameraných v určitom čase. V literatúre sa udáva stabilita prístrojov JEOL JXA 5 a AEI-SEM 2 (S. RAUMGARTL et al. 1970). Údaje sme porovnali s naším meraním stability mikrosondy ARL EMX-SM (tab. VI). Meranie sme vykonali za rovnakých podmienok, ako boli uvedené v spomenutej publikácii. Na konci každého intervalu sme uskutočnili sériu desiatich meraní, z ktorých sa zhodnocovali štatistické veličiny. Stabilita sondy  $S$ , ktorej hodnota sa zväčšuje nestabilitou sondy, je daná výrazom

$$S = \frac{N_o - N_e}{N_o} 100 [\%],$$

kde  $N_0$  je počet pulzov nameraných za sekundu v čase  $t_0$ ,  $N_e$  je počet pulzov nameraných za sekundu v čase  $t_e$ . Obdobne stúpa nestabilitou mikrosondy aj koeficient  $K$ , definovaný ako pomer nameranej a teoretickej smerodajnej odchýlky

$$K = \frac{s_{\text{nameraná}}}{s_{\text{teoretická}}},$$

$$\text{kde } s_{\text{nameraná}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d^2}{n-1}}$$

$$s_{\text{teoretická}} = \sqrt{N}$$

„Variačný koeficient“ je definovaný dvojako. Vlastný koeficient vyjadruje pomer smerodajnej odchýlky  $s$  (%) k priemernému počtu pulzov nameraných za sto sekúnd:

$$V = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}} \quad [ \% ],$$

$$\text{kde } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$x_i$  = počet nameraných pulzov za 100 sekúnd

$n$  = počet meraní

Smerodajnú odchýlku možno spravidla vypočítať z dvoch štatistických súborov: zo súboru vytvoreného meraním na konci každého časového úseku, alebo zo súboru vytvoreného z nameraných hodnôt od začiatku sledovania stability.

Teda  $V_1$  je definované ako

$$V_1 = \frac{s_{\text{nameraná}}}{\bar{x}} 100 \quad [ \% ]$$

a  $V_2$  ako

$$V_2 = \frac{\sqrt{\frac{n}{2} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{x_{i1} - x_{i2}}{x_{i1} + x_{i2}} \right]^2}}{\bar{x}} 100 \quad [ \% ],$$

pričom sme túto hodnotu definovali tak, aby sa vylúčila monotónna zmena hodnôt. Podľa tohto vzorca sme dostali niekoľkonásobne nižšie výsledky. Smerodajná odchýlka sa preto počítala zo sú-

boru hodnôt získaných na konci jednotlivých časových intervalov, t. j. po 0,25 hod., 0,50 hod. atď. Citlivosť a presnosť mikroanalýzy. Citlivosť mikroanalýzy možno definovať spravidla dvojako. V oblasti hmotovej koncentrácie sa citlivosť pohybuje v oblasti  $10^{-14}$  g. Hranica dokázateľnosti sa pohybuje v závislosti od vlastností analyzovaného prvku — medzi 50 a 1000 ppm. Presnosť mikroanalýzy sa pohybuje v rozmedzí 0,5 až 5 %, tiež v závislosti od analyzovaného prvku, ako aj pracovných podmienok a použitého prístroja.

Produktivita elektrónovej mikrosondy. Produktivita röntgenového mikroanalýzátora sa veľmi zreteľne prejavuje pri bodovej kvantitatívnej analýze minerálov a nerastov, pretože v takom prípade ide o analýzu veľkého množstva zrn a bodov rovnakým postupom. Uplatnia sa tu preto konštrukčné vlastnosti prístroja, t. j. počet spektrometrov, prácnosť a opakovateľnosť nastavenia maxima, rýchlosť zápisu meraných hodnôt, spôsob posuvu a výmeny vzoriek, sťaženosť orientácie na vzorke optickým mikroskopom a pod.

Produktivitu pri bodovej kvantitatívnej analýze možno najľahšie vyjadriť ako priemerný čas potrebný na zistenie hodnoty pulzov jedného prvku v jednom bode. V tabuľke VII sú priemerné časy potrebné na stanovenie jedného prvku (včítane pozadia) v jednom bode namerané za rovnakých podmienok (20 sek. integr.). Všetky skúmané mikrosondy mali dva spektrometre. Produktivita mikrosondy určuje cenu analýz, pretože sa účtuje hlavne čas, v ktorom prístroj pracuje.

Rýchlosť analýzy (aj produktivitu) možno zvýšiť až desaťkrát použitím energetických spektrometrov, pretože tie analyzujú celé spektrum simultánne. Analýza je pritom komplexnejšia, pretože pravdepodobnosť, že sa prehľadne prítomnosť niektorého prvku, je malá. Tento fakt je veľmi dôležitý hlavne pri analýze minerálov s neznámym zložením.

### Záver

Na základe porovnania vlastností v súčasnosti dostupných mikrosond možno konštatovať, že prevádzkové vlastnosti väčšiny röntgenových mikroanalýzátorov sú si pomerne blízke. Z hľadiska analýzy nerastných surovín, a to tak na vedecké, ako aj technologické účely (napr. sledovanie kvality surovín alebo produktu pri upravovacích procesoch, zhromažďovanie údajov na riadenie technologických procesov, analýza zrnitostného zloženia, modálna analýza atď.) je okrem bežných kritérií dôležité, aby sa analýzy mohli uskutočňovať čo najrýchlejšie a na veľkých vzorkách. Analýzu každého typu možno urýchliť pridaním „nedisperznej“ analytickej jednotky. Ďalej je dôležité, aby prístroj nebol veľmi citlivý na nerovnomernosť povrchu vzoriek, t. j. aby výstupný uhol rtg žiarenia bol čo najväčší (nad 35°).

Na práce, pri ktorých treba analyzovať veľmi malé množstvá (v oblasti ppb) alebo kde treba stanoviť aj zastúpenie a vzájomné pomery izotopov jednotlivých prvkov, príp. presne analyzovať aj najľahšie prvky, je najvýhodnejší prístroj typu iónovej mikrosondy. Zlepšenú analýzu ľahkých prvkov umožňuje aj Augerova spektrometria.

Na automatické práce, ako je napr. automatická modálna, zrnitostná, bodová alebo plošná chemická analýza, sú vhodné iba tie prístroje, ktoré majú spektrometre ovládané servoriadiacimi jednotkami, majú presný, podľa možnosti digitálny posuv vzoriek a možnosť napojiť sa na samočinný počítač.

Často možno výhodne použiť aj prístroje vytvorené kombináciou rastrovacieho (SEM) alebo klasickeho elektrónového mikroskopu (TEM) s konvenčnými alebo nedisperznými spektrometrami.

### LITERATÚRA

- ANDERSEN, C. A. — HINTHORNE, J. R. 1971: Ion microprobe mass analyser. ARL information bulletin.
- AUGER, P. 1925: The compound photoelectric effect. Journ. Phys. and Radium, Vol. 6, p. 205.
- BEUMAN, D. R. — ISASI, J. A. 1971: Electron beam microanalysis I. ASTM Mater. Res. and Stand., No. 11, p. 8—38.
- BIRKS, L. S. — BROOKS, J. E. 1957: Electron probe X-ray microanalyser. Rev. Sci. Instr., Vol. 28, p. 709.
- BIRKS, L. S. 1963: Electron probe microanalysis. Interscience, London.
- BOROVSKIJ, I. B. — ILJIN, I. P. 1956: Novyj metod issledovania kemičeskogo sostava v mikroobeme splava, Dokl. A. N. SSSR.
- CASTAING, R. 1951: Application des sondes electroniques á une methode d'analyse punctuelle chimique et cristallographique. La recherche aeronautique, No 55, p. 41—50.
- CASTAING, R. — SLODZIAN, G. 1962: Optique corpusculaire — Premiers essais de microanalyse par emission ionique secondaire. Copt. Rend. Sci. Acad. Sci., Vol. 255, 1893 p.
- DOLBY, R. M. 1959: Some methods for analyzing unresolved proportional counter curves of X-ray line spectra. Proc. Phys. Soc., Vol. 73, 81 p.
- HELFMEISTER, H. U. 1971: Specifications of some electron beam microanalyzers. Prakt. Metallograph., Vol. VIII, pp. 491—497.
- HILLIER, J. 1947: Electron-probe analysis employing X-ray spectrography. U. S. Patent 2, 418,029.
- LIEBL, H. 1967: Ion microprobe mass analyser. J. Appl. Phys., Vol. 38, No 13, pp. 5277—5283.
- MOSELEY, H. 1913: The high frequency spectra of the elements. Philosophical Magazine, Vol. 26, No 4, 1024 p.

AEI: SEM 2, EMMA 4  
 ARL: EMX-SM, IMMA  
 CAMECA: MS-46, IMS 300  
 CSIL: Microscan 5, Stereoscan  
 HITACHI: XMA-S  
 JEOL: JSM 5A, JSM 50A  
 KEVEX: KeveX-ray

MAC: 400-S  
 Nuclear Diodes: EDAX  
 ORTEC: ORTEC EDS  
 Princeton Gamma Tech: PGT  
 SIEMENS: Elmisonde  
 SASU-RI: MAR I; MAR II (instruction manual)

- RAUMGARTL, S. — BÜHLER, H. E. — DITTMANN, J. 1970: Vorschläge für Leistungskenngrößen von Elektronenstrahl-Mikrosonden. Thyssen Forsch., Vol. 2, pp. 104—111.  
 RUSS, J. C. 1971: Progress in the design and application of energy dispersive X-ray analysers for the SEM. EDAX Information Bull.  
 SWEATMAN, I. R. — Long, J. V. P. 1969: Quantitative electron probe microanalysis of rock forming minerals. Jour. Petrology, Vol. 10, pp. 332—379.

Tabuľka 1. Porovnanie niektorých technických údajov priemyselne vyrábaných energetických röntgenových spektrometrov  
*A comparision of the commercially available energy-dispersive x-ray analysers*

	Princeton Gamma Tech	KEVEX Corp.	ORTEC	Nuclear Diodes
Typ Type	PGT	KeveX-ray	ORTEC	EDAX
Analyzovateľné prvky Elements detectable	Z > 9	Z > 9	Z > 9	Z > 9
Typ detektora Detector type	Si(Li)	Si(Li)	Si(Li)	Si(Li)
Typ okienka Window type	Be; 7 μm	Be; 25 μm	Be; 13—51 μm	Be; 8 μm
Rozmery Dimensions	∅ 4 × 3 mm		∅ 4 3/4 → 16 × 3 mm	d = 3 mm
Užitočná plocha Active area		10 — 1250 mm <sup>2</sup>		12 mm <sup>2</sup>
Rozlišovacia schopnosť Resolution (5,9 keV; 1000 cps)	180—220 eV	170—265 eV	170—350 eV	170—220 eV
Hranica dokázateľnosti Limit of detection		10 <sup>-11</sup> g		
Hranica dokázateľnosti pre Na; 160 eV				
Minimum detectable limit for Na; 160 eV				0,015 %
Elektronický zisk Electronic gain range		15—2000x		
Skreslenie Electronic nonlinearity		0,1 %		

Hodnoty integrovaných pulzov ( $\mathcal{P}$ ), resp. maxim ( $\mathcal{P}$ ) per sek. a per nA; hodnoty P/B  
 Integrated ( $\int$ ) or peak ( $\int$ ) counts per second per nanoampere and peak /background (P/B) ratio

Tabuľka II. pokračovanie  
 continued

At. číslo a názov prvku Z and element	Analyz. čiara Analysed line	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11	
		$\int$	P/B	$\int$	P/B	$\int$	P/B	$\int$	P/B	$\int$	P/B	$\int$	P/B	$\int$	P/B	$\mathcal{P}$	P/B	$\mathcal{P}$	P/B	$\mathcal{P}$	P/B	$\mathcal{P}$	P/B
13 Al	K $\alpha$	130	100	287	31	97	85	7600	160	4270	81	326	266	1300	11	400	3000	700	1200	2400	1500	500	49
22 Ti	K $\alpha$	200	70	279	28	171	155	16600	135	12000	77	439	50	10000	22	390	2000	1100	1500	1800	700	465	55
26 Fe	K $\alpha$			188	27	114	42			10400	77	268	46			440*	800			800	500		
29 Cu	K $\alpha$			142	22	80	38	11600	104			169	38	14000	16	540*	550	250	400	1000	300		
40 Zr	K $\alpha$													6200	12	22	100						
42 Mo	L $\alpha$	120	40	200	16	154	34	1220	47	2600	21	337	29			40		30	40			500	37
74 W	L $\alpha$			165	5	43	15					116	10	9600	9	135*	150						
82 Pb	M $\alpha$			317	7	185	20					339	23			1,3	80						

Poznámka:

Note: EMS — elektronová mikrosonda  
 electron microprobe  
 SEM — rastrovací elektr. mikroskop  
 EDS — energet. spektrometer  
 WDS — konvenčný spektrometer  
 \* — 30 kV

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Typ základného prístroja Type of instrument	EMS	EMS	EMS	ESM	SEM	EMS	SEM	EMS	SEM	SEM	EMS
Výrobca Manufacturer	CAME- CA	CAME- CA	ARL	JEOL	JEOL	Cam- bridge	JEOL	CAME- CA	JEOL	JEOL	ARL
EDS alebo WDS EDS or WDS	EDS	EDS	EDS	EDS	EDS	EDS	EDS	WDS	WDS	WDS	EDS
Výrobca EDS analyzátoru EDS manufacturer	Ortec	PG-Tech	Ortec	EDAX	EDAX	Ortec					PG-Tech
Úžitková plocha detektora Crystal area (mm <sup>2</sup> )	12,5	12,5	3,1	12,5	12,5	12,5	50	10			12,5
Vzdialenosť detektora od zdroja röntgenového žiarenia Source to crystal distance (mm)	258	250	270	56	56	130	100	100—400			270
Priestorový uhol ( $\times 10^{-4}$ sterad) Solid angle ( $10^{-4}$ sterad)	1,85	2,0	0,4	44	44	7,4	50	0,6—1,0			0,4
§ rozpätie § range	FWHM	FWHM	complete	$1,2 \times$ FWHM		FWHM		N.A.			
§ rozsah v eV § range in eV	240	315	550	270		240		N. A.			180
Zväzkový prúd (nA) Beam current (nA)	10	5				2	0,006	10		1	
Výstupný uhol (°) Take-off angle (°)	18	18	52,5	43	43	20	43	18		30	52,5
E. (kV)	25	20	20	20	50 §	20	25	20	20	25	20
Spotreba času Acquire time (sec)	10	100				100	1000	10			
Rozmer Be okienka ( $\times 0,001''$ ) Be window ( $0,001''$ )	1	1	2	1	1	1	1	N. A.			0,3



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Výrobca Manufacturer	AEI	AEI	ARL	CAME- CA	CSIL	HITA- CHI J	JEOL	JEOL	SASU-RI	MAC	SIE- MENS D
Typ Type	SEM-2	EMMA- 4 <sup>+</sup>	EMX- SM <sup>++</sup> *	MS-46	MICRO- SCAN 5	XMA- SB **	JXA-5A	JXA- 50A <sup>++</sup>	MAR-2	400-S	ELMI- SONDE
Výstupný uhol Take-off angle	30°	45°	52,50°	18°	75°	38°	40°	35°	17°	38,5°	30°
Priemer fokusačnej kružnice spektrometra (mm) Rowland circle	500	305	101,6 (279)	500	500	250/ 400	280	280	500	142	230
Počet spektrometrov (štandardné vybavenie) Number of spectro- meters	1	2	3	4	2 (3)	3	2	2	2	3	2
Počet vymeniteľných kryštálov No. of crystals per spectrometer	3	4	2	2	3	2	2	2	3	2	6
Maximálna veľkosť vzorky (mm) Maximal sample size	∅ 12,4	20 × 3	∅ 25,4 ∅ 70,0	∅ 25,4	80 × 45	∅ 31,7	∅ 26	(50 × 50)	∅ 15	∅ 25,4	∅ 25
Počet vzoriek v ko- more; max. veľkosť Max. number of samples per holder	1	1	4 (1)	2	4 (1)	9		{4} 1	9	4	3
Posuv spektrometra Spectrometer command	servo- system	servo- system	manual	manual	servo- system	manual	manual	servo- system	manual	manual	manual
Reprodukovateľnosť polohy spektrometrov Spectrometer position accuracy					± 6'' arc			14. 10 <sup>-3</sup> A (Li F)			± 0,005°

Tabuľka III. pokračovanie  
continued

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Max. zväčšenie el. obrazu Maximal electronic magnification	3.000	—	30.000	3.000	9.000	30.000	10.000	140.000	3.000	10.000	6.400
Minimál. $\Phi$ elektrón. zväzku ( $\mu\text{m}$ ) Electr. beam diameter (minimal)	0,25	0,2	0,03	0,2	0,3	0,05	0,12	0,01	1,0	0,15	0,2
Reprod. polohy vzorky Specimen position accuracy			$\pm 1 \mu\text{m}$	$4 \mu\text{m}$	$\pm 2 \mu\text{m}$		$1 \mu\text{m}$	$1 \mu\text{m}$			$1 \mu\text{m}$
Zariadenie na zrnitostnú analýzu Sizing module	no	no	option.	option.	option.		no	option.	no	no	no
Zariadenie na modálnu analýzu Module for modal analysis	no	no	option.	option.	option.		no	option.	no	no	no

Pozn./ Note:

++ EMS/SEM

+ TEM/EMS

\* Nahradené typom SEMQ

\*\* Nahradené typom HSM-2A

Typ Type	IMS 300	IMMA
Výrobca Manufacturer	CAMECA	ARL
Rozlišovacia schopnosť Resolving power M/ΔM	300—1000	100—650
Citlivosť Sensitivity	1 ppb—1 ppm	100 ppb—1 ppm
Hmotový rozsah Mass range	1—300 amu	1—300 amu
Hustota iónového zväzku Ion beam density	5 μA/cm <sup>2</sup>	1 μA/cm <sup>2</sup> — 100 mA/cm <sup>2</sup>
Priestorová rozlišovacia schopnosť pri plošnej analýze Spatial resolution of the ion image	1—2 μm	2 μm
Hĺbková rozlišovacia schopnosť Depth resolution	10 atomic layers	1 atomic layer
Erodačná rýchlosť Sputtering rate	?	0,01 Å/s— 1000 Å/s
Rozmery iónového zväzku v mieste dopadu Ion spot dimensions	25—400 μm	1—500 μm
Zväčšenie iónového obrazu Ion image magnification	100 ×	
Pomer medzi signálom Line to background ratio	?	1 × 10 <sup>3</sup> : 1
Urýchľovacie napätie Acceleration potential	up to 12 kV	5—22,5 kV
Vákuum Vacuum	2 × 10 <sup>-7</sup> Torr	5 × 10 <sup>-7</sup> Torr
Reprodukovateľnosť polohy vzorky Specimen positioning reproducibility	?	1 μm
Optické zväčšenie Optical magnification	× 70	× 300
Rozmery vzorky Specimen dimension	∅ 25 mm	∅ 25
Pohyb vzorky YX motion	10 × 10 mm	23 × 23 mm
Počet vzoriek No. of samples per sample holder	1	4

Typické hodnoty namerané jednotlivými prístrojmi  
 Typical performance data  
 Kryštál LiF, urýchľovacie napätie 25 kV, vzorkový prúd 10 nA.

Tabuľka IV

Výrobca Manufacturer Typ Type	AEI EMMA-4	ARL EMX-SM	CAMECA MS-46	CSIL MICRO-SCAN5	HITACHI XMA-S	JEOL JXA-5	SIEMENS ELMI-SONDE
Peak na Cu [pulsy/sec]		11.00	2.100	4.250		5.900	9.200
P/B pulsy/ $\mu$ A, sec	500	240 1,100.000	350 210.000	310 425.000	330	350 590.000	230 92.000

Stabilita nameraných hodnôt pulzov niektorých typov rtg mikroanalyzátorov  
 The stability of the measured cps. values

Tabuľka VI

	Doba merania (h)	U- rých- lova- cie na- pätie (kV)	Impulzy za 100 sek.; priemer; FeK $\alpha$	Vzorkový prúd (A)	Sta- bilita (S %)	V <sub>1</sub> (%)	V <sub>2</sub> (%)	K	Prí- stroj	Autori	
Nebola použitá diskriminácia	1	0,25	20	1 742 640	$2,0 \times 10^{-8}$	0,19	0,300	0,29	1,033	ARL- EMX- SM	vlastné meranie
		0,50	20	1 741 740	$2,0 \times 10^{-8}$	0,24	0,305	0,28			
		1,0	20	1 752 210	$2,0 \times 10^{-8}$	0,35	0,206	0,25			
		2,0	20	1 749 560	$2,0 \times 10^{-8}$	0,25	0,298	0,26			
	2	0,25	20	64 960	$2,0 \times 10^{-8}$	0,15	1,495	1,69	0,760	ARL- EMX- SM	vlastné meranie
		0,50	20	64 690	$2,0 \times 10^{-8}$	0,52	1,330	1,25			
		1,0	20	65 630	$2,0 \times 10^{-8}$	0,92	1,380	1,30			
		2,0	20	65 740	$2,0 \times 10^{-8}$	1,09	1,290	0,85			
	3	0,5	20	483 959	$18 \times 10^{-8}$	0,99	0,760	0,59	4,20	AEI SEM- 2	Helf- meister
		1,0	20	481 935	$18 \times 10^{-8}$	1,61	1,112	0,54			
		1,5	20	481 011	$18 \times 10^{-8}$	1,58	1,140	0,50			
		3,0	20	480 125	$18 \times 10^{-8}$	1,71	1,220	0,58			
4	0,5	20	379 841	$2,07 \times 10^{-8}$	0,74	0,480	0,43	2,90	JEOL JXA- 5	Helf- meister	
	1,0	20	381 056	$2,09 \times 10^{-8}$	1,17	0,620	0,38				
	1,5	20	382 148	$2,10 \times 10^{-8}$	1,68	0,810	0,36				
	2,0	20	383 040	$2,12 \times 10^{-8}$	2,06	0,950	0,36				

Tabuľka VII

Porovnanie priemerného času potrebného na stanovenie jedného prvku pri bodovej kvantitatívnej  
 analýze  
 The time required for one quantitative point analysis for one element

Typ prístroja:	JXA-5A	EMX-SM	Microscan 5	Geoscan II
doba (min.):	0,82	0,97	0,54	0,51

## The energy dispersive X-ray spectrometer — characterization of a state-of-the-art system

(9 Figs, 3 Photos)

DIETER SCHÜNEMANN\*

### Možnosti použitia najnovších energetických rtg spektrometrov

V úvode sa podáva vysvetlenie princípu energetickej analýzy a vlastného energetického analyzátoru (obr. 1, 2). Článok analyzuje vplyv najdôležitejších prevádzkových parametrov ako napr. rozlišovacej schopnosti (obr. 4), počtu meraných pulzov za sekundu (obr. 7), účinnosti (obr. 7a), P/B a. i. na praktické vlastnosti prístrojov, a definuje najdôležitejšie parametre multikanálových analyzátorov. Pri porovnávaní účinnosti konvenčných a energetických spektrometrov sú na praktických príkladoch ukázané možnosti ich použitia pri výskume nerastov (obr. 8, 9, 10, 11, 12).

Výhody „nedisperznej“ rtg. analýzy sú: 1. Simultánna detekcia všetkých prvkov od Na po U; 2. vysoká účinnosť detekcie, 3. jednoduchá obsluha; 4. vizuálna kontrola spektra počas analýzy a po nej; 5. menšia citlivosť voči polohe a jemnosti povrchu vzorky; 6. vysoká stabilita; 7. možnosť číslicovej registrácie spektra; 8. relatívna jednoduchosť energetického spektra.

### Introduction

The energy dispersive X-Ray spectrometer had been introduced in 1968 as a tool for use on microprobes (R. FITZGERALD, et al. 1968). Since this time, dramatic improvements were made and now the achievable results are not far away from theoretical limits. The Si(Li)-spectrometer has become a standard attachment on scanning electron microscopes and microprobes and it is used in X-Ray fluorescence analysis, (G. R. DYER, et al. 1971) diffractometry (C. J. SPARKS — D. A. GEDCKÉ 1971) or heavy particle induced X-Ray studies (J. L. DUGGAN 1971). The popularity of the Si(Li)-spectrometer can be explained by several characteristic features:

1. Simultaneous detection of all elements from Na to U.
  2. High detection efficiency and speed of operation.
  3. Simplicity of operation.
  4. Visual display of the growing spectrum even during analysis.
  5. Less sensitive than wavelength dispersive spectrometers to sample position and sample surface roughness.
  6. Excellent stability. Once the system is calibrated no further adjustments are necessary.
  7. Spectra digitally available for rapid data processing.
  8. No high order lines complicate the spectrum unlike for wavelength dispersive spectrometers.
- This paper will describe a state-of-the-art spectrometer by means of several characteristic performance parameters and some examples will illustrate its capabilities.

For more detailed information refer to D. R. BEAMAN — J. A. ISASI (1971) and ASTM STP 485 (1971).

\* Dr. Dieter Schünemann ORTEC GmbH, D-8000 München 40, Frankfurter Ring 81

## The Spectrometer

Figure 1 schematically shows the components of a Si(Li)-spectrometer (Fig. 2). The detector itself is a cylindrical silicon wafer, the impurities of which are compensated by lithium drifting. A thin, evaporated gold layer acts as a Schottky barrier contact and produces a pin-type diode. A reverse bias of about -1500 V maintains a high electric field within the intrinsic region. The X-Rays lose their energy in the Si(Li) diode by an initial photoelectric effect and subsequent secondary ionization. The number of free electron-hole pairs generated is directly proportional to the energy of the X-Ray photon. Under the influence of the high electric field the free charge carriers are moved to the electrodes and integrated by the charge sensitive preamplifier which converts the charge into a voltage pulse with a height proportional to the energy. To minimize the electronic noise contribution and lithium mobility, the detector and the FET input stage are held under liquid nitrogen temperature in a vacuum cryostat.

The main amplifier further amplifies the pulses and filters high and low frequency noise. The shaping time constant  $\tau$  determines the bandpass of the filter.

Each shaped pulse is measured and converted into a digital address by the Analog-to-Digital Converter (ADC). This address corresponds to a location or channel of a ferrite core memory and the content of this channel is increased by one count. The intensity versus energy (number of counts versus channel number) can be displayed as an energy spectrum on a CRT or an XY plotter. The data can be printed or punched out or transferred directly into a computer.

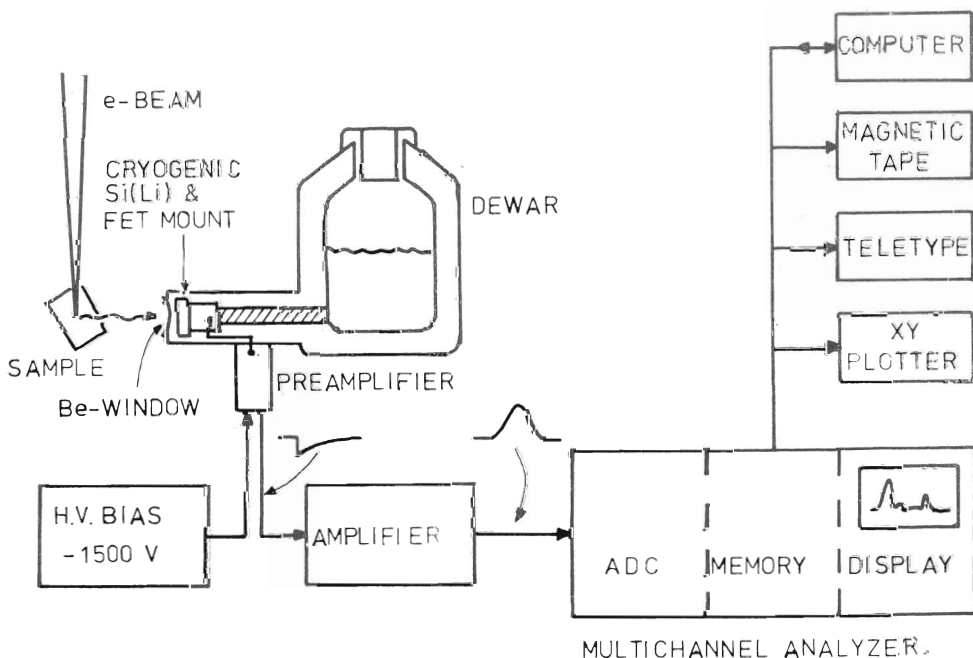


Fig. 1. Schematic representation of an energy dispersive detection system.

Schéma energetického analyzátoru.

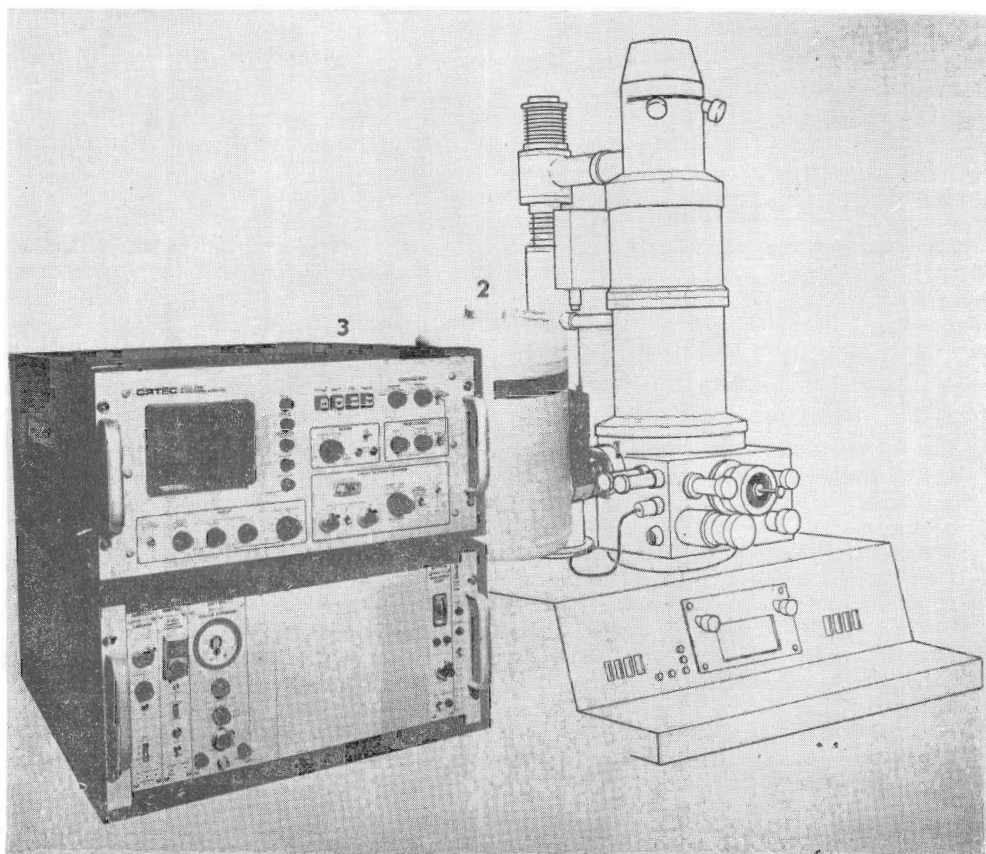


Fig. 2. The Si(Li) - spectrometer with a detector fitted to a scanning electron microscope 1 - detector, 2 - coolant, 3 - nucleonics)  
 Kompletná jednotka energetického analyzátoru. V tomto prevedení sa inštaluje na rastrovacie elektrónové mikroskopy. (1 - detektor, 2 - nádrž na tekutý dusík zabezpečujúci chladenie detektora, 3 - elektronické časti)

### Energy Resolution

An important system parameter is energy resolution since it determines the ability to separate peaks from different elements in the spectrum. It is measured by the full width of a peak at half of its peak height (eV FWHM, full width at half maximum). The 5.9 keV  $K\alpha$  - rays from an Fe-55 source serve as an energy standard to specify the spectrometer-resolution. Figure 3 shows such a spectrum with an excellent energy resolution of 148 eV FWHM. Commercially available spectrometers have about 160 eV resolution.

The energy resolution is determined by

$$\Delta E = \sqrt{(\sigma_{\text{noise}})^2 + (2.35 \sqrt{\epsilon FE})^2}$$

The first term represents the electronic noise mainly from the preamplifier. This noise is energy independent but depends on the detector capacity and the shaping time constant  $\tau$ . To minimize the noise, small detector areas (12.5 mm<sup>2</sup>) and long time constants ( $\tau = 10 \mu\text{sec}$ ) are preferred.

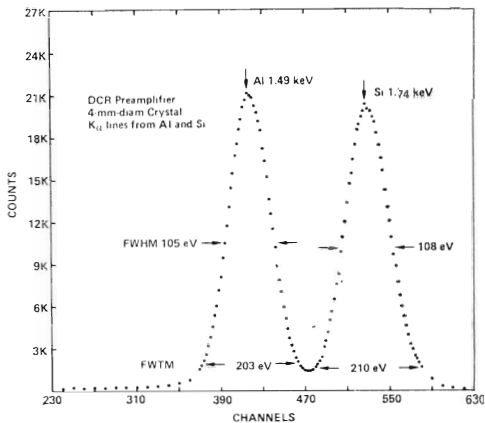
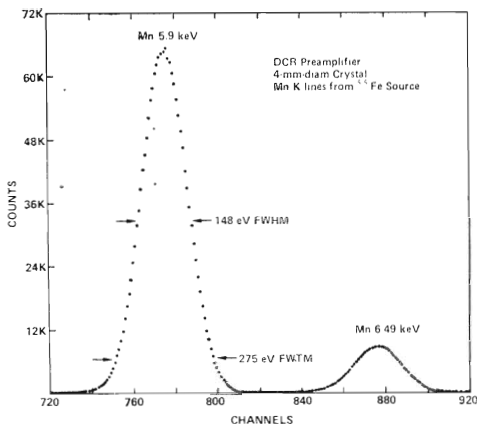


Fig. 3. State-of-the-art performance of energy resolution.

Príklad rozlišovacej schopnosti moderných energetických analyzátorov.

The second term depends on the energy  $E$  and describes the statistical nature of the ionizing process. It is caused mainly by the generation of phonons in the Si(Li) crystal. This process competes with the electron-hole pair production. That is the reason why a mean energy of  $\varepsilon = 3.8$  eV at  $77^\circ K$  is required to generate one electron-hole pair, whereas the band gap energy of silicon is only 1.1 eV. The Fanfactor  $F$ , a material constant, is about 0.125. Neglecting the noise, this results in a lower limit for energy resolution of about 125 eV compared to 148 eV actually achieved including noise. The right spectrum in figure 3 was taken with a tube excited fluorescence analyzer. The much better energy resolution at low energies is evident. Below 3 keV the noise contribution to resolution dominates and future improvements for light element analysis by minimizing the noise can be expected (E. ELAD — D. A. GEDCKE 1971). Figure 4 illustrates the importance of energy resolution to the

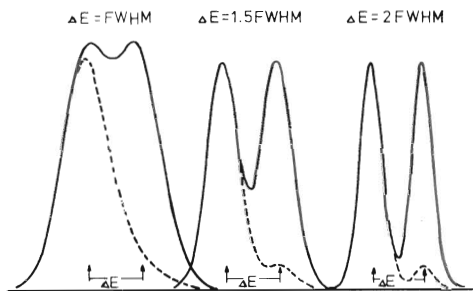


Fig. 4. The influence of energy resolution to separation of elements.

Vplyv energetickej rezolúcie na možnosť rozlíšenia prvkov s blízkymi maximami.

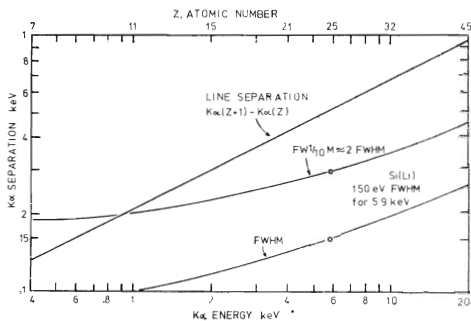


Fig. 5. Energy resolution versus energy determines the ability to separate neighbouring elements.

Schopnosť oddelenia blízkych energetických maxim je funkciou energetickej rezolúcie a veľkosti analyzovanej energie.

separation of elements. Overlapping of two peaks are shown for the case of equal intensity (solid lines) and for an intensity ratio of 1 : 10 (dashed lines). The three drawings differ from each other by the ratio of energy resolution to peak distance  $\Delta E$ . One can see that not only the FWHM resolution is important; of great influence to the detection of neighbored elements with very different concentration is the width of the peak at the basis, expressed by the full width at one tenth of the peak



height (FWTM). In theory, the FWTM is  $1.83 \times \text{FWHM}$  but due to bad silicon material or incomplete lithium compensation one can obtain peaks which are very broad at the basis (low energy tailing). Accordingly, the buyer of a Si(Li)-spectrometer should demand a guarantee that FWTM is not greater than  $2 \times \text{FWHM}$ . If this is fulfilled, one can deduce from figure 4 that peaks with an intensity ratio of 1 : 10 are well separable if the peak distance is greater than two times the energy resolution. Figure 5 illustrates this for a state-of-the-art spectrometer. The straight line indicates the  $K\alpha$  — peak separation of neighbouring elements as a function of the atomic number. The other curves represent the energy resolution FWHM and FWTM of the spectrometer. It is obvious that separation becomes critical at light elements but even the Mg and Na  $K\alpha$  — peaks are well separable if the intensity ratio is not much greater than 10 : 1.

### Energy Resolution at High Counting Rates

Another important parameter of a Si(Li)-spectrometer is the product of energy  $\times$  counting rate which can be tolerated without loss of resolution. Figure 6 shows the results when the recently developed Dynamic Charge Restoration preamplifier is used. This preamplifier has overcome the disadvantages of the older resistive feedback — or pulsed optical feedback techniques and offers excellent energy resolution even at high counting rates. No pulse pile-up rejector is required which can simulate a good rate behaviour by simply rejecting many of the pulses (F. J. WALTER 1971). The three time constants are switch selectable in the main amplifier (ORTEC Model 716A). It can be noted that in most cases the analysis will be made well below the 10 000 cps level.

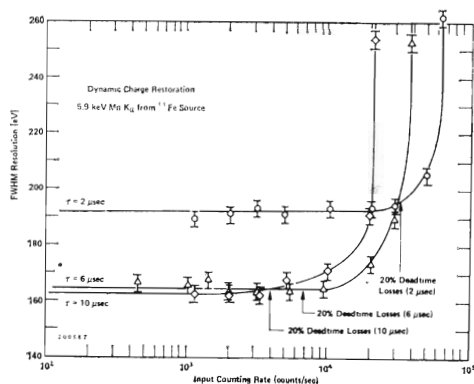


Fig. 6. Resolution versus counting rate for different time constants.

Závislosť rozlišovacej schopnosti napočte registrovaných pulzov pre rôzne časové konštanty.

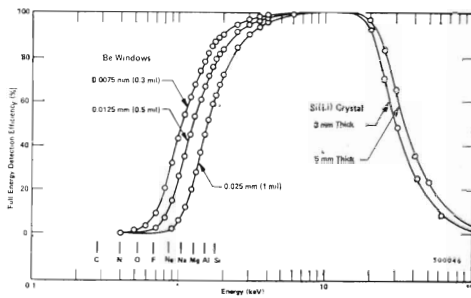


Fig. 6a. Detection efficiency versus energy.

Závislosť účinnosti detekcie na veľkosti analyzovanej energie.

### Detection Efficiency

The high detection efficiency of the Si(Li)-spectrometer probably generated most of its popularity. It is the only spectrometer that works reasonably even under the low beam current conditions of scanning electron microscopes. The solid angle of the detector can be made as large as 0.01 steradian (telescope detector) and a multichannel analyzer with fast 50 MHz ADC is able to convert very rapidly all pulses.

Figure 6a shows that the efficiency decreases only at high and low energies due to transparency of the detector and window absorption. The new thin, unsupported Beryllium-windows allows detection of light elements down to Na.

Generally, the Si(Li)-spectrometer works so fast that the user is hardly able to evaluate all the information he gets about his samples.

To maintain the high speed of operation, special X-Ray multichannel analyzers allow convenient

spectra examination on the display. Some characteristic features of a modern multichannel analyzer for X-Ray analysis are:

Rapid energy identification of all the peaks of the spectrum.

Overlapping of up to 4 stored spectra for comparison on the display.

Integration over as many regions of interest as peaks are detected.

Logarithmic display to recognize simultaneously major peaks and peaks from trace elements.

High ADC conversion gain of 2048 channels to analyze with great accuracy a large energy range.

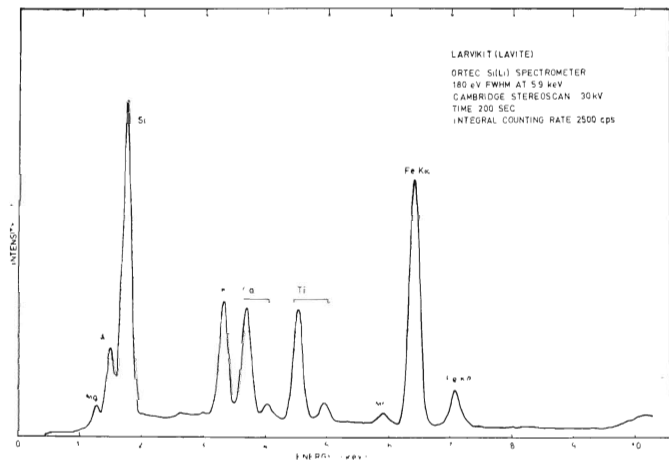


Fig. 7. Energy spectrum of a mineral sample.

Priemerné energetické spektrum horninovej vzorky obsahujúcej larvikit

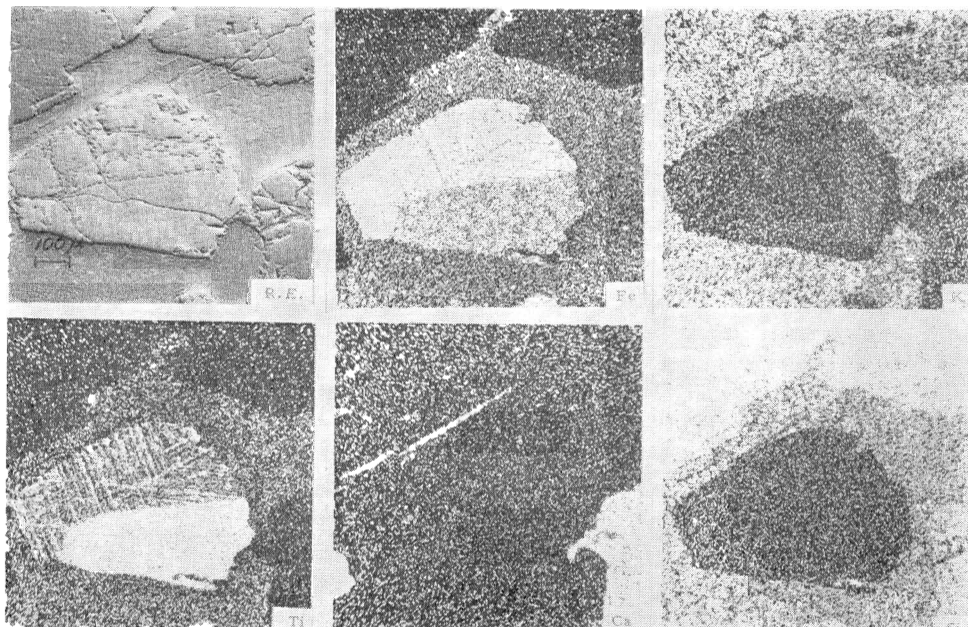


Fig. 8. Electron image and corresponding distribution maps (area scans)

Elektrónový obraz a obraz plošného rozloženia Fe, K, Ti, Ca a Si vo vzorke s obsahom larvikitu.

Expandability by a small computer with bi-directional data transfer for convenient quantitative analysis.

### Applications

Finally some examples shall demonstrate the capability and different modes of operation of the Si(Li)-spectrometer.

The spectrum in Figure 7 was obtained on a SEM. A mineral sample (Larvikit) was scanned by the electron beam and the collected energy spectrum represents the average composition of the scanned area. Of course, a point analysis is possible as well. The topography (backscattered electron image) of the scanned area is shown in Figure 8 at the upper left corner. Figure 8 further shows distribution maps for some of the detected elements. To obtain such distribution maps, a region-of-interest

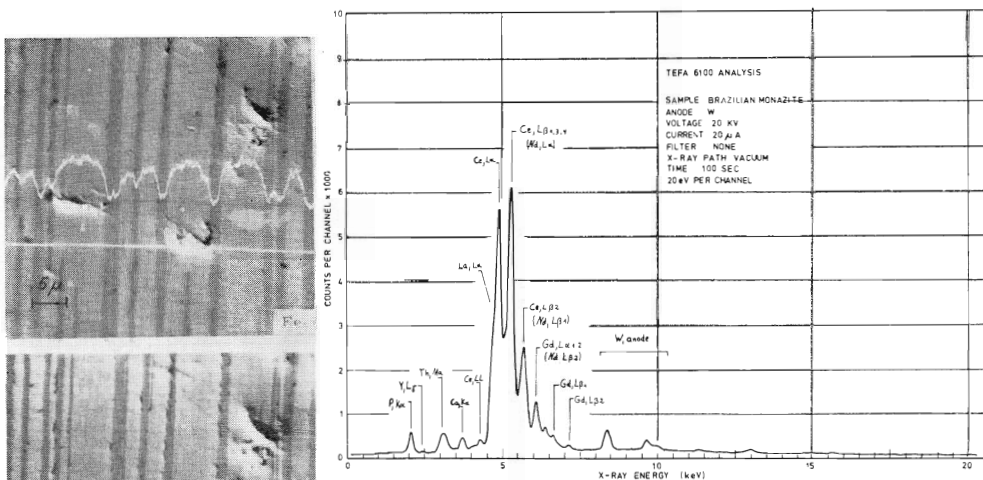
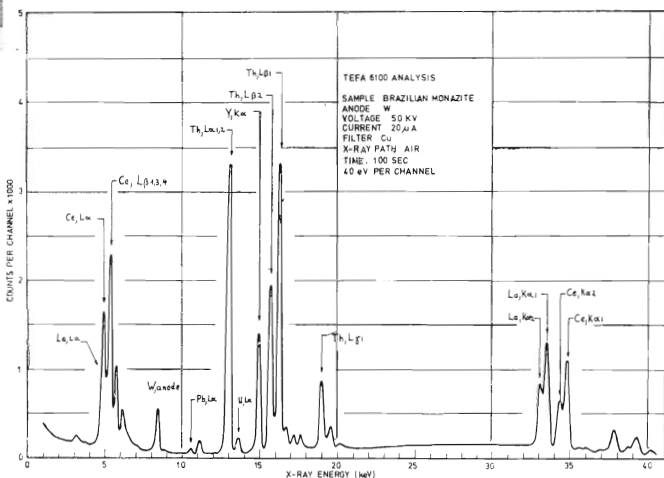


Fig. 10. X-Ray fluorescence analysis of Brazilian Monazite. Accelerating voltage 50 kV.

▲ Energetické spektrum získané rtg. fluorescenčnou analýzou brazílskeho monazitu (urýchl. napätie 50 kV).

▲ Fig. 9. Rozloženie Fe a Ti v prúžkoch rutilu viditeľných v ľ hornej polovici centrálneho zrna (magnetit). Electron image and superimposed line scans.

▶ Fig. 11. Analýza toho istého vzorku pri nižšom urýchľovacom napätí (20 kV), ktoré uľahčuje analýzu ľahkých prvkov. X-Ray fluorescence analysis of Brazilian Monazite. Accelerating voltage 20 kV.



window is set across the peak from the interesting element and the SEM CRT is intensified with the window output pulses. The scanned area may be quite large since no focus condition exists. In the middle of the sample one can see an interesting metal-oxide granule. The upper part of this granule consists of magnetite and rutile lamellae.

Figure 9 shows these lamellae under higher magnification. Concentration profiles or line scans from Fe and Ti are superimposed on the electron image. This can be obtained by driving a ratemeter with the region-of-interest output pulses. The analog output voltage of the ratemeter is displayed on the SEM CRT as *Y*-deflection while the electron beam scans across a line.

For more quantitative information line scans can be stored digitally in the memory of modern X-Ray multichannel analyzers.

Figure 10 shows the energy spectrum of a Brazilian Monazite taken with a tube excited fluorescence analyzer. The accelerating voltage for the X-Ray tube was 50 kV. The spectrum in figure 11 was generated from the same sample but the accelerating voltage was decreased to 20 keV thus enhancing the light elements. The analysis time for both spectra was 100 seconds.

### Summary

The performance of a state-of-the-art energy dispersive X-Ray spectrometer is illustrated by means of several characteristic system parameters and the significance of these parameters to practical application is explained. The capabilities of the Si(Li)-spectrometer compared to the older wavelength-dispersive technique make its popularity understandable. Some examples illustrate different modes of operation.

### REFERENCES

- ASTM STP-485 1971: (American society for testing and materials.) Energy dispersion X-Ray analysis: X-Ray and electron probe analysis.
- BEAMAN, D. R. — ISASI, J. A. 1971: Electron beam microanalysis. Part I, II. ASTM MTRSA 11, Materials research and standards, p. 8.
- DUGGAN, J. L. — BECK, W. L. — ALBRECHT, L. — MUNZ, L. — SPAULDING, J. D. 1971: Charged particle induced X-Ray studies.
- DYER, G. R. — GEDCKE, D. A. — HARRIS, T. R. 1971: Fluorescence analysis using an Si(Li) X-Ray energy analysis system with low power X-ray tubes and radioisotopes. Paper presented at 20th Annual Denver Conference on Applications of X-Ray Analysis, August 11—13.
- ELAD, E. — GEDCKE, D. A. 1971: Light element analysis with Si(Li) X-Ray energy analyzers. Paper presented at sixth International conference on X-Ray optics and microanalysis, Osaka, Japan, September 5—10.
- FITZGERALD, R. — KEIL, K. — HEINRICH, K. F. J. 1968: Science 159, p. 528.
- SPARKS, C. J. — GEDCKE, D. A. 1971: Rapid recording of powder diffraction patterns with Si(Li) X-Ray energy analysis system: W and Cu targets and error analysis.
- WALTER, F. J. 1971: Characterization of semiconductor X-Ray energy spectrometers. Publication STP-485 of the American society for testing and materials, p. 82.

## A review of instruments for stereological measurements in mineral research

(1 Fig, 6 Photos, 1 Tab.)

GEJZA M. TIMČÁK\*

The commercially available semimanual, and semiautomatic instruments suitable for stereological measurements are compared. Except for the case of field work, semi-automatic instruments employing optical, X-ray, electron and ion imaging systems are considered to be the most suitable at present. Among these the electron beam — based instruments were found to be the most flexible. Suboptimal solutions for selected in-plant works are suggested.

\* \* \* \* \*

In mineral research four stereological parameters are most frequently required at present: *size, shape* (and form), the *volumetric proportion* of phases present in the examined rock and the *textural properties* of the rock. With the increasing demand for plant efficiency and the progress of mineral sciences these parameters became more and more important, and the purely manual methods based on personal skill are not capable to satisfy the need for a large amount of rapid and accurate measurements and stereological calculations.

The number of instruments suitable for stereological measurements in general, and those usable in mineral research, is rapidly increasing. They can be classified according to 3 types of criteria: 1. *the degree of automation*, 2. *the used imaging medium*, 3. *the employed method for feature definition*.

So they can be classified as *manual, semimanual, semiautomatic and automatic*. The imaging medium is either a light beam, a coherent light beam, an electron beam, an X-ray beam or ion beam of various dimensions. According to the beam cross-section diameter the beams can be either of macro- or micro-probe type. A macroprobe is e. g. a light beam passing through the objective lense of a microscope, or a coherent light beam used for holographic imaging. A microprobe is e. g. a finely focused beam used in electron microprobes. By feature definition is meant the way the observed objects are defined, e. g. a direct or coded optical, X-ray or electron image, etc.

At present the semiautomatic instruments represent the optimal solution for problems of this character, and in fact no commercial fully-automatic instrument is at present available. The most frequently used semiautomatic instruments are the optical image analysers and the electron microprobes.

Instruments analysing simple *optical* images are sometimes difficult to use for mineral sample analysis because of the inhomogeneity and the optical properties of minerals. This holds true especially in case of some rock-forming minerals; the analysis can be usually performed without difficulty in case of opaque minerals (cf. P. R. SIMPSON, — BOWIE S, 1970).

Instruments analysing *X-ray* or *electron* images i. e. the electron microprobe and partially the scanning electron microscope, are essentially much better suited for mineral analysis than the purely optical ones, mainly because they process the chemical data which are more specific than the optical data. The optical analyzers, however, may analyse the X-ray elemental distribution image and thus overcome the mentioned difficulty. A disadvantage of the instruments processing X-ray signals

\*Ing. Gejza M. Timčák, Mineral Research Laboratory, Košice Technical University, 04384 Košice, Czechoslovakia

is that under quick scanning conditions particles below a certain size are neglected because of the relatively poor efficiency of X-ray excitation by the electron beam.

A very interesting type of image analysers — not yet commercially available — will be the *holographic* instruments (Optical, X-ray, acoustic, etc.) and the large *digital computers* for image processing (STROKE, et al., 1969, H. C. ANDREWS, 1972, J. C. DAVIS, 1971, etc.). The possibilities of using these techniques go far beyond those of the ordinary image analysis because they are capable of extracting much more substantial information about the imaged objects.

In Tab. I. the performance characteristics of the various — mainly commercially available — semimanual and semiautomatic instruments (except the microprobe-type ones which are enumerated in the paper of G. TIMČÁK — Z. KOTRBA, 1972) are compared with a stress on the properties important from the mineral point of view.

The *manual instruments*, as nearly all the important data processing and decisionmaking is performed by the observer, are simple in principle and simple to operate. The perhaps most frequently used manual “instruments” are the graticules. At present, graticules are available for aiding volume fraction measurement (e. g. MINISTR, 1971), textural analysis (GAHM, 1971, MINISTR 1971) and sizing (DE HOFF, 1968). The camera lucida and image splitting devices are less frequently used. For volumetric analysis the stage integrator and micrometer stage are frequently employed and there are a number of design types available (FISCHMEISTER 1967). They can be used for lineal and point analysis, respectively. All the optical instrument manufacturers market these instruments and their performance characteristics are usually very similar. They are helpful in field work and in coping with special tasks, but the accuracy of the result is to a great extent operator-dependent (NATHAN, et al., 1972).

The *semimanual* instruments differ from the previous type by providing means for mechanic logging and sorting of observation data and often by reducing the number of the necessary physical operations. The most typical of these instruments are the semimanual sizers and modal analysers. The sizers consist of a sensor, which is manually adjusted to reflect the size of the measured particle (microscopic or macroscopic). The size is usually defined here as the diameter of an “equivalent circle”. This size is then mechanically or electromechanically sorted. The number of available size classes is usually larger than 10. As examples of this type of instruments the Humphries Micrometer Eyepiece of Malies Instruments Ltd., the TGZ 3 of OPTON GMBH and the “PA” Particle size analyzers of CHEPOS can be cited (HUMPHRIES, 1972, GAHM, 1971, VOBORSKÝ, 1972).

Semimanual modal analysers are of 2 types — lineal and point counters (CHAYES 1954). The accuracy of both is approximately the same, provided that the necessary statistical considerations are complied with, but the point counting is considered to be less tedious and it is a quicker method. A typical instrument for lineal analysis is the Hurlbut analyzer (HUBLBUT 1939).

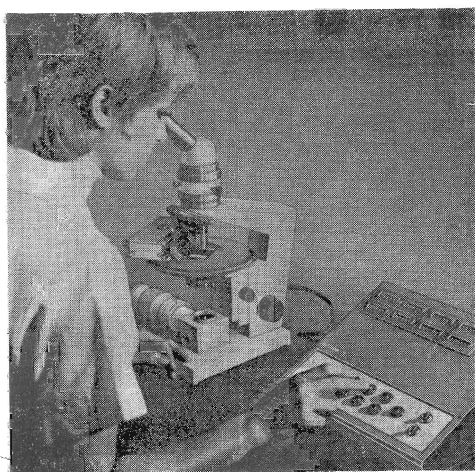


Fig. 1. The ELTINOR 4 of C. Zeiss Jena

From the presently available point counters the Point Counter of SWIFT and the Eltinor 4 of C. Zeiss Jena (Fig. 1.) are perhaps the simplest. The number of phases which can be discriminated during a single series of measurements usually vary from 5 to 10.

The *semiautomatic* instruments differ from the previous ones in 2 respects: The picture processing is automatic and the human decisionmaking is limited to certain stages of the analysis. The instruments differ within these bounds in the degree of automation and some of the latest ones require only a very limited amount of supervision. Every instrument is made up from an image generator (a microscope, an epidiascope, a slide projector or an electron microprobe, etc.), an image converter (a TV camera tube, a photomultiplier, etc.), an image processor (a small analogue or digital calculator or computer), a display (TV if the image converter is an electronic scanner and indirect — numerical in case of mechanical scanners), an output unit (digital or analogue, with or without printer or Teletype) and the outer control unit, which enables the initial setting and the performance control and supervision (see Fig. 2).

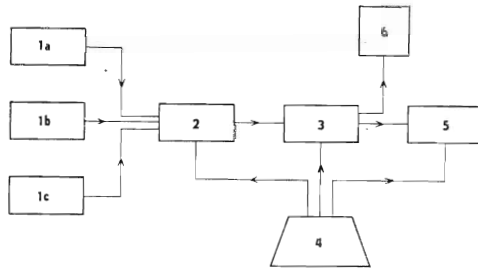


Fig. 2. A generalised block-diagram of image analyzers. 1A—1C: Image generators; 2: Image converter; 3: Image processor; 4: outer controls; 5: Output unit; 6: Display  
 Zovšeobecnená schéma obrazových analyzátorov 1A—1C: Generátor obrazu; 2: Menič obrazu; 3: Jednotka na spracovanie obrazových údajov; 4: Vonkajšie riadiace prvky; 5: Výstup; 6: Display

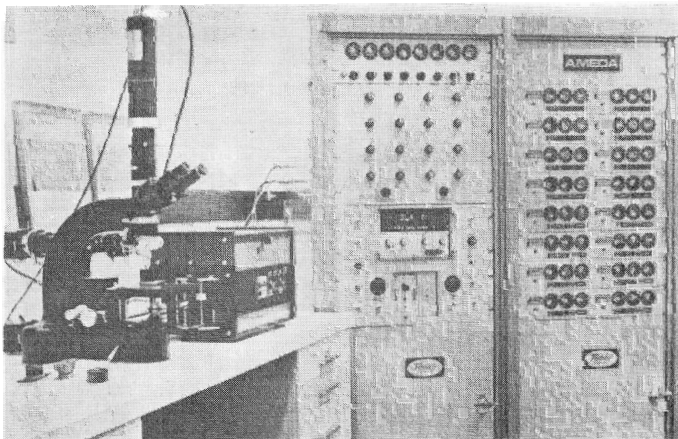


Fig. 3. The AMEDA of Femco Inc.,

At present two types of semiautomatic optical instruments are commercially available: the electronic scanners and the mechanical scanners, i. e. the ones with TV camera tubes or photomultiplier as image converters. In the first case the sample is analysed point by point (at every point a unit image area is analysed), in the second the sample is analysed in a lineal fashion. If the image generator is an electron microprobe, both modes can be employed. The electronic image scanners are very quick and enable the simultaneous visual supervision of the image analysis process, which is an essential requirement in case of the analysis of mineral samples. The mechanic scanners are claimed to be more linear in terms of image distortion and are more sensitive to light, colour and brightness. If the generated image is not optical, but X-ray, the only advantage of the electronic scanning is that it enables a more complex image analysis (as the mechanical scanning is slow, the scanning line density is much lower than in case of electronic scanning and thus the amount of information about the analysed image — sample — is lower, too).

An optical image analyzer with mechanical scanner is the AMEDA of Femco Inc., (Fig. 3) — a classical photomultiplier based analyzer, with analogous logic, further the Microscope Photometer 05 of OPTON (Fig. 4), which is a new type of photomultiplier based image analyzers with great grey-level sensitivity and a PDP 12 computer for image processor, the Microscope Photometer 01 and the Cytoscan (all OPTON GmbH); the Digiscan of; KONTRON GmbH which (in conjunction with the PHASE INTEGRATOR) has a semiconductor light detector and a digital logic and can be coupled with electron microprobes; finally the QUANTANAL of VVÚ SZP with analogue logic and a conventional photomultiplier for image conversion (cf. ŠKOPK, 1972).

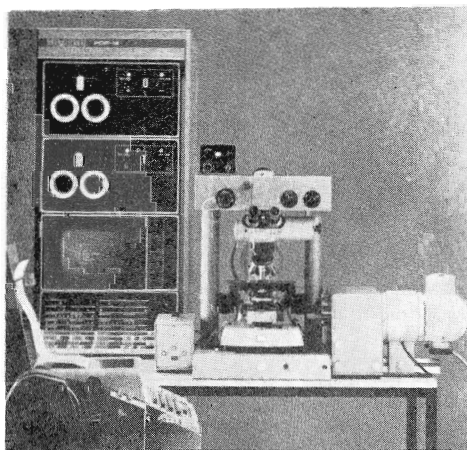


Fig. 4. The Microscope Photometer of OPTON GmbH.,

Analyzers with electronic scanners are e. g. the QUANTIMET series of IMANCO (the "B" type has analogue logic and a vidicon sensor, the 720 type has a digital logic and can be fitted with every type of special TV camera tubes), which is the instrument of the longest standing; the CLASSIMAT of Leitz GmbH (Fig. 5) with digital logic and Plumbicon sensor; the MICRO-VIDEO-MAT of OPTON GmbH (Fig. 6) with analogue logic and Plumbicon sensor; and the QMS of Bausch and Lomb (also Millipore, Fig. 7) with digital logic and Vidicon sensor. Of these the QUANTIMET 720 and the QMS have the most complex sizing logic and the QTM 720 has available coupling modules for electron microprobes and scanning electron microscopes. The QMS was the first instrument to employ a "light pen" which enables the correct definition of some complicated features. This is very useful in mineral research, but decreases the speed of the analysis.

The FIDAC of the Biomedical Research Foundation, Maryland, the QUAI of Medical Res. Council, London and the "Texture analyzer" of the Centre de Morphologie Mathématique, Fontainebleau<sup>1</sup> are prototypes and are included for the sake of comparison. The FIDAC has extensive pattern recognition features, the QUAI is the only one of these instruments employing colour coding of



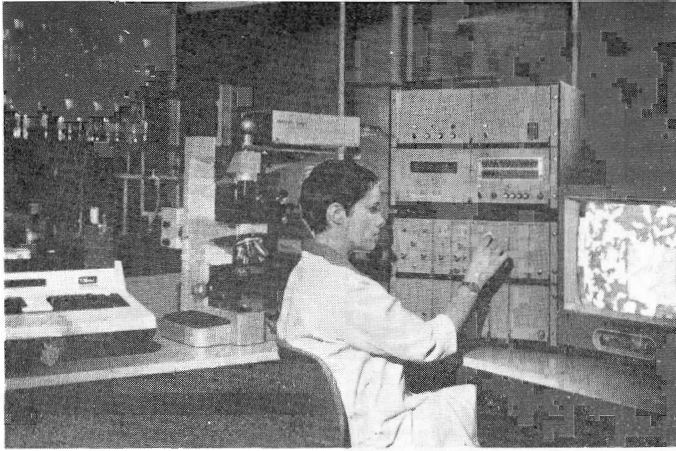


Fig. 5 The CLASSIMAT of Lenz GmbH..

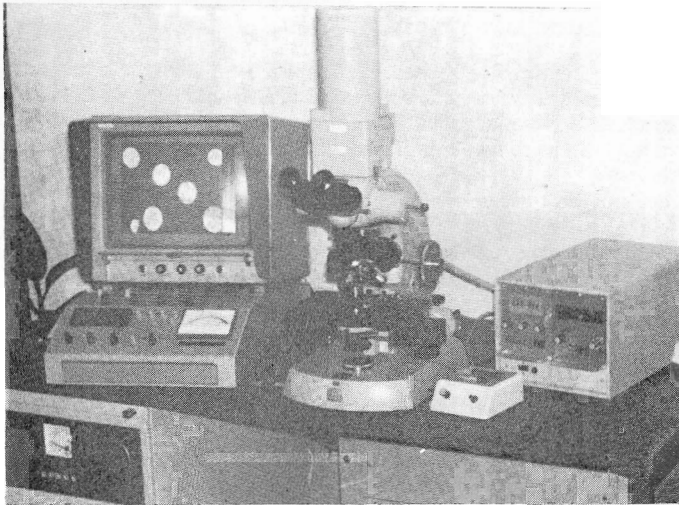


Fig. 6. The MICRO-VIDEOMAT of OPTON GmbH.,

grey levels and the "Texture analyzer" has a unique sizing facility employing a new conception of size developed by G. Matheron and P. Delfiner (DELFINER, 1971).

All the above cited instruments are capable of modal and size analysis. Many of them enable also the determination of certain textural characteristics and the measuring of shapes. Only a few have a pattern recognition facility (see Tab. I-II.). The "size" is usually defined by the logic of these instruments as the "*maximum intercept parallel with a reference direction*" or as "*quasirandom intercept*". The first type is usually used in case of analysers with electronic scanners and the second in case of mechanical scanners.

For in-plant use instruments have to be very *rapid*, *simple* to operate and *reliable* in phase discrimination. In case of mineral plants, if the useful fractions are opaque minerals, the optical (TV based) image analysers are adequate, the sample preparation remaining the problem which is not always

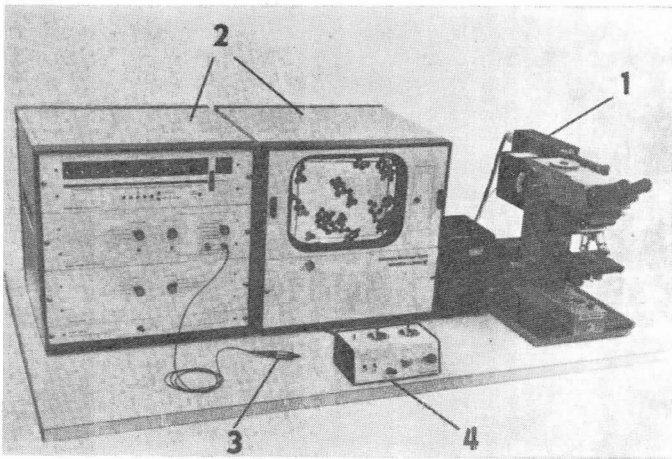


Fig. 7. The „QMS“ of Bausch and Lomb. 1 — TV camera; 2 — Processing and display unit; 3 — Light pen; 4 — XY specimen command.

easy to solve. For quality control time is essential and the present-day sample preparation techniques require up to 6 hours to achieve a sufficiently good quality specimen surface. Apart from that, if disaggregated material is to be investigated, it has to be mounted in some kind of synthetic resin which takes up to a few hours to harden sufficiently; loose grains cannot always be analysed with satisfactory results.

In case of minerals difficult to analyse by optical analysers, electron-probe X-ray microanalyzers (XMA) would be the best solution at present. The energy dispersive systems enable a very rapid analysis and if coupled with the wavelength dispersive systems, they are one of the most powerful instruments today. If coupled with a small size computer, microanalyzers are capable of all types of measurements possible for conventional optical image analyzers. Sample preparation remains a great problem, though if the microprobe has a sufficiently high take-off angle a suitable sample can be prepared within an acceptable time. For accurate statistical analysis the *sample size* is very important and thus the microprobe has to have a large specimen chamber. Most of the in-plant analyses may be performed on a microprobe coupled with a digital computer automatically.

Digital image processing and various filtering techniques (ANDREWS 1972) may enable the suppression of unwanted picture elements e. g. due to uneven surface.

In cases when semiquantitative chemical informations (about loose granular material or rock sections) are adequate for quality control, the Scanning electron microscopes (or microprobes) can — in conjunction with an energy dispersive system — provide adequate answers. It is, however, necessary to employ a SEM or SEM/XMA with a large specimen chamber (e. g. the SEMQ of

ARL or the JXA 50A of JEOL) and preferably with dynamic beam focusing and LaB<sub>6</sub> electron gun. The advantage of this method lies in the reduction of sample preparation, the disadvantage in difficulties in quantising and spatially defining the chemical data. The 3 dimensionality of the SEM informations is a great advantage in case of visual image analysis and supervision, but presents difficulties in case of automatic image analysis.

INOW T. A. S. of Leitz

#### LITERATURE

- ANDREWS, H. C. 1972: Digital computers and image processing, *Endeavour*, vol. 31, No. 113, pp. 38—94.  
 CHAIKES F. 1954: *Petrographic modal analysis*, Wiley, N. Y.

- DAVIS, J. C. 1971: Optical processing of microporous fabrics (In: Cutbill J. L. (Edit.): Data processing in biology and geology, Acad. Press), pp. 69—95.
- DELFINER, P. 1971: A generalization of the concept of size, Preprint, Proc. Royal Micr. Soc., Vol. 6, Pt. 5.
- DE HOFF — RHINES, (Eds.) 1968.: Quantitative microscopy; McGraw — Hill (Part: Scanning methods in quantitative metallurgy).
- FISCHMEISTER, H. F. 1967: Automatic measuring and scanning devices in stereology (In: Elias H.: Stereology, Springer V.), pp. 263—274.
- GAHM, J. 1971: Geräte für die metallkundliche „Stereometrische Analyse“, OPTON Information, Bd. 2, Heft 7, pp. 32—38.
- HUMPHRIES, D. W. 1972: Size distribution measurement and the Humphries Micrometer Eyepiece; Mineralia Slovaca, Vol. 5, No. 4, pp. 545—550.
- HURLBUT, C. 1939: An electric counter . . .; Am. J. Science, Vol. 237, p. 253.
- KIMOTO, S. 1972: personal communication.
- LEDLEY, R. S. — ROTOLO L. S. 1969: Application of pattern recognition to biomedical problems (In: Graselli, A. /Ed./: Automatic interpretation and classification of images, Acad. Press), pp. 323—362.
- LORENC, M. — VRBA, I. 1971: Analýza přesnosti a spolehlivosti QTM; Proc. Nat. Conf. on Quantitative Stereometric Metallography, Prague, ČVTS, pp. 136—141.
- NATHAN, I. F., et al. 1972: Operator error in optical microscopy; Powder Technology, Vol. 5, No. 2, pp. 105—109.
- SIMPSON, P. R. — BOWIE, S. H. U. 1970: Quantitative optical and electron probe studies of the opaque phases; Science, Vol. 167, Jan., p. 619—621.
- ŠKOPEK, J. 1972: Automatický analyzátor mikroskopických preparátů QUANTALAL AMP 20; Mineralia Slovaca, Vol. 5, No. 4, p. 521
- TIMČÁK, G. M. — KOTRBA, Z. 1972: The applicability of microprobe-type instruments to quantitative mineral analysis; Mineralia Slovaca, Vol. 5, No. 4, pp 551—569
- VOBORSKÝ, Z. 1972: The semiautomatic particle size analyzer "PA"; Mineralia Slovaca, Vol. 5; No. 4, p. 522

## **Prehľad a porovnanie niektorých prístrojov vhodných na stereologické meranie pri výskume nerastných surovín**

Práca podáva prehľad o prístrojoch použiteľných na stereologické meranie a hlavne na meranie pri výskume a úprave hornín a minerálov (napr. veľkosť zrna, 2. a 3. rozmerný tvar, objemové zastúpenie fáz atď.). Prístroje možno klasifikovať podľa viacerých hľadísk: podľa stupňa automatizácie, použitého druhu vlnenia (resp. fotónov) na zobrazenie skúmaných fáz (svetelné, svetelné koherentné, akustické, rtg atď.) alebo podľa metódy použitej na definíciu skúmaných fáz.

V prítomnosti sú najrozšírenejšie prístroje pracujúce na báze svetelnej optiky a rtg spektrometrie. Pri delení podľa stupňa automatizácie možno prístroje deliť na manuálne, semimanuálne, semi-automatické a automatické. Dnešný stupeň rozvoja obrazovej analýzy umožňuje už pomerne úspešnú semiautomatickú analýzu. Na veľmi jednoduché (a málo početné), ako aj veľmi komplexné merania a problémy je dnes ešte najvhodnejšie použiť semimanuálne prístroje.

Práca podáva podrobný rozbor našich a zahraničných továrensky vyrábaných optických analyzátorov, ktoré možno deliť na fotonásobičové a televízne. Stručne sa zhodnocujú aj možnosti použitia prístrojov používajúcich elektrónovú sondu, ako aj holografické a číslicové analyzátory obrazu.

Tab. I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Instrument type	Manufacturer	Year of issue	Sensor type	Computer type	Illumination	Light source	Electron magn.	Type of electronics	Output type	Interfaced with	Attachable to microprobe?	Light pen
							No. of TV lines					
Názov prístroja	Výrobca	Vyvinuté v roku	Typ snímača	Typ počítača	Typ osvetlenia	Zdroj svetla	Elektron. zväčšenie	Typ elektroniky	Typ výstupu	Prístroj napojený na	Možnosť pripojenia k mikrosonde	Značková fáza
							Počet TV riadkov					
AMEDA	Femco Inc USA	1966 (?)	Photomultipl.	analogue	transmitted & reflected	filament lamp	—/—	solid state	digital	—	no	—
AMP-20	VVÚ SZP CS	1970	—	—	—	— & Xenon arch	—/—	—	— & analogue	—	—	—
CLASSIMAT	Leitz GmbH D	1969	Plumbicon (Orthicon)	digital	—	—	?/625	solid state & IC	digital	desk-top calculator	—	no
DIGISCAN	KONTRON GmbH; A	1969 (?)	Semiconduct. detector	—	—	Filament lamp	—/—	—	voltage	Phase Integrator	—	—
ELTINOR 4	C. Zeiss Jena D	1971	Operator & microscope	—	—	— & Xenon arch.	—/—	—	digital	—	—	—
FIDAC	prototype USA	(1965)	Photocell	digital	transmitted	—	?/?	solid state	digital & printed	IBM 360/44	—	no
Humphries Microm. Eyepiece	Malies Instr. GB	1966	Operator & microscope	—	— & reflected	—	—/—	—	digital	—	—	—
Microscope Photom. 05	OPTON GmbH D	1970	Photomultipl.	digital	—	—	—/—	IC	digital & written	PDP 12	(no)?	—

Tab. I, cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
MICRO VIDEO-MAT	OPTON GmbH D	1969	Plumbicon	analogue	transmitted & reflect.	Filament lamp & xenon arch	20/625	solid state	analogue & digital	desk-top calculator	(no ?)	no
QMS	Bausch & Lomb USA	1971	Vidicon	digital	-"-	filament lamp	25/625	IC	digital	—	-"-	yes
QTM-B	Metals Res. GB	1964	-"-	analogue	-"-	-"-	70/312	solid state	analogue (digital)	auto. processor	-"-	no
QTM 720	IMANCO, GB	1970	Sp. Vidicon & Plumbicon	digital	-"-	-"- & Xenon arch.	?/720	IC	digital	(SEM or micro-probe)	yes	yes
QUIA	proto-type, GB	1970	Vidicon	-"-	-"-	-"- or X-ray	?/?	solid state & IC	-"-	?	no	no
Phase Integrator	KONTRON GmbH., D	1967/70	—	-"-	—	—	—/—	-"-	-"-	DIGISCAN	yes	—
Texture analyzer†	proto-type F	1970	Plumbicon	-"-	transmitted & reflected	filament lamp or Xenon arch	?/625	IC	-"-	?	no	no
PA 31	CHEPOS CS	1970	operator	—	indirect	—	—/—	—	-"-	—	-"-	—

† Now T. A. S. of Leitz GmbH

Tab. II

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Instrument type	Sizing logic	Blank frame edge effect	Morphometric measurements	Correct count of every shape	No. of sizing moods	<i>Max. x-wise</i>	Other type of size	Shape parameter	Max. no. of size classes	Area measurement	No. of gray levels	Modal analysis
						<i>Quasi-random intercepts</i>						
Názov prístroja	Typ zrnitostnej analýzy	Hranová Chyba	Možnosť morfo-metrickej analýzy	Správne rozpoznanie všetkých tvarov	Počet merateľných druhov zrnitosti	Max. prieseč. vo smere X	Iné typy definície veľkosti zrna	Možnosť merania tvaru (tv. koef.)	Max. počet zrnitost. tried	Meranie plôch	Počet rozlíšiteľných hladín šedi	Modálna analýza
						Kvázi-náhodný priesečik						
AMEDA	automatic	—	no	?	1	no/yes	no	no	8	(yes)	20	yes
AMP-20	manual	—	—	—	—	—/(yes)	—	—	—	—	6	—
CLASSI-MAT	automatic	yes	—	yes	≅ 2	yes/no	yes	no	10	yes	≅ 20	—
DIGI-SCAN	—	—	yes	—	—	no/yes	no	—	—	(yes)	≅ 4	—
ELTI-NOR 4	—	—	—	—	—	—/—	—	—	—	—	any	—
FIDAC	automatic	(yes)	yes	yes	programmable	yes/(yes)	yes	yes	(any)	yes	7—13	—
Humphries Microm. Eyepiece	mechanical	—	—	—	1	no/no	—	no	16	—	any	no
Microscope Photometer 05	automatic	—	yes	—	programmable	no/yes	—	(yes)	any?	(yes)	more than 20	yes

Tab. II. cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Micro Video-mat	semi-automat. & autom.	yes	no	yes?	≅ 2	yes/no	no	no	10?	yes	≅ 6	yes
QMS	-''-	no	yes	yes	13	yes/no	yes	-''-	≅ 10	-''-	8	-''-
QTM-B	semimanual (semiautomat.)	yes	no	no	1(2)	yes/no	no	(yes)	(any) § (5)	-''-	5	-''-
QTM 720	semi-automat. & automatic	no	yes	yes	up to 58	yes/no	yes	yes	8	-''-	30	-''-
QUAI	semimanual	(yes)	-''-	no	up to 2	yes/no	-''-	no	(any)	-''-	7 (colour)	-''-
Phase Integrator	automatic	—	-''-	yes?	-''-	no/yes	-''-	(yes)	10—16	-''-	—	-''-
Texture Analyzer	-''-	no	-''-	(yes)	up to 3	yes/no	-''-	-''-	up to 6	-''-	up to 4	-''-
PA 31	mechanical	-''-	—	yes	2	no/yes	-''-	ng	20	no	any	no

§ — If the sizing module is added to the basic instrument

Note: The Cytoscan and the Microscope Photometer 01 of OPTON GmbH has a similar logic to that of the Microscope Photometer 05.





## KRONIKA—CHRONICLE

Za prof. Dr. Jánom Šalátom

In memoriam prof. Dr. Ján Šalát



Profesor Ján Šalát (9. V. 1919—12. XI. 1973) sa narodil v Udavskom na východnom Slovensku ako syn robotníka. Na prírodovedeckej fakulte začal študovať v roku 1940. V roku 1943 mu zomrel otec a pre finančné ťažkosti musel ísť do zamestnania; nastúpil ako suplujúci profesor na Gymnázium v Dolnom Kubíne. Vysokoškolské štúdium ukončil v roku 1945, za doktora prírodných vied. bol promovovaný v r. 1949. V roku 1945 nastupuje na miesto asistenta na Mineralogickom ústave Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave u prof. Lukáča. Neskôr absolvoval aj diaľkové štúdium pre učiteľov pri Pedagogickej fakulte v Bratislave. Ako odborný asistent a zástupca docenta dosahoval vynikajúce pedagogické úspechy. V júni 1952 bol preložený na novovytvorenú Banickú fakultu VŠT v Košiciach, kde sa stal vedúcim katedry mineralógie a petrografie. Jeho mimoriadny pracovný elán a široké vedomosti mu umožnili rýchlo vybudovať katedru a vytvoriť vedecko-výskumný kolektív zameraný na riešenie aktuálnych otázok petrografie Slovenska. V roku 1956 bola katedra mineralógie a petrografie zlúčená s katedrou geológie. V roku 1957 sa však pod jeho vedením vytvorilo Laboratórium pre výskum nerastných surovín, ktoré prevzalo riešenie aktuálnych petrologických

výskumných problémov východného Slovenska. Roku 1957 bol poverený vykonávaním funkcie prodekana a potom v r. 1958 dekana banickej fakulty. Roku 1958 bol menovaný za riadneho profesora mineralógie a petrografie.

Počas celého obdobia svojho odborného pôsobenia bol prof. Ján Šalát mimoriadne aktívnym členom ČSMG a SGS. Bol zakladateľom a od roku 1952 predsedom pobočky Slovenskej geologickej spoločnosti v Košiciach. V roku 1956 zorganizoval X. zjazd Čsl. spoločnosti pre mineralógiu a geológiu v Košiciach, na ktorom sa zúčastnili prvýkrát aj geológovia zo ZSSR a ostatných socialistických štátov. Od roku 1962 bol mimoriadnym členom geologickej spoločnosti NDR (Geol. Gesellschaft der DDR). V roku 1972 predsedal sympóziu o aplikácii medzných vied v ťžitkovej mineralógii, geológii a technológii s medzinárodnou účasťou, ktorú zorganizovalo Laboratórium pre výskum nerastných surovín BF VŠT v Košiciach v spolupráci s Domom techniky v Košiciach a SGS.

Profesor Ján Šalát sa zúčastňoval na geologickom a mineralogickom živote Československa a hlavne Slovenska mimoriadne veľkým podielom. Bol predsedom Vedeckého kolégia pre geológiu a geografiu SAV, podpredsedom Vedeckého kolégia pre geológiu a geografiu ČSAV, členom Slovenskej geologickej rady, podpredsedom Slovenskej geologickej spoločnosti pri SAV, predsedom komisie pre doktorské práce v SSR, podpredsedom komisie pre doktorské práce ČSSR, hlavným koordinátorom výskumnej úlohy II-8-3, vedúcim výskumnej úlohy II-8-3/1, členom vedeckej rady BF VŠT,

členom skúšobnej komisie pre odborné skúšky aspirantov na Hornícko-geologickej fakulte VBS v Ostrave, členom komisie pre nové minerály pri komitáte IMA v Prahe, predsedom komisie pre vyučovanie mineralógie Čsl. národného komitátu IMA, predsedom terminologickej komisie pre geológiu a mineralógiu pri SAV, členom komisie pre vulkanológiu a petrografiú pri Karpatsko-bal-kánskej geologickej asociácii, členom redakčnej rady Časopisu pre mineralógiu a geológiu a ďalších národných a medzinárodných vedeckých a spoločenských komisií.

Svoje pôsobenie začal v čase, ktorý si vyžadoval priekopníkov. Profesor Ján Šalát bol ideálnym typom priekopníka, ktorý svoju prácu zamerl okrem terénnych štúdií na pohotovú aplikáciu moderných vedeckých konceptov a výskumných metód v praxi. Pracoval na petrografickom a petrochemickom výskume východného Slovenska a postupne sa orientoval na problematiku vulkanických oblastí. Získané výsledky zhodnocoval aj na základe komplexných porovnávacích štúdií. Aplikovaný výskum zameraný najmä na uhľový prieskum (1951—1955) a výskum perlitov (1960—1965) viedol k založeniu moderného priemyslu pre spracovanie perlitu u nás. Prehľad publikácií prof. Šaláta naznačuje, že mal vlastnosti vynikajúceho pedagóga, organizátora a vedeckého pracovníka. Ako profesor mineralógie vychoval odborníkov, ktorí dnes zastávajú popredné miesta v našom živote. Poslucháči si ho vážili hlavne pre jeho priamy prístup, družnosť, mimoriadne široký rozhľad a schoposť nadchnúť.

Svoje skúsenosti neustále rozširoval aj formou študijných ciest. Od roku 1955 viackrát navštívil ZSSR, NDR, MLR, RSR, BER, PLR, Juhosláviu, Francúzsko, Veľkú Britániu a Taliansko, kde okrem vlastných štúdií, bohato dokumentovaných vzorkami, nadväzoval a prehľboval kontakty s najpoprednejšími odborníkmi, univerzitami a výskumnými ústavmi.

Ako vedúci LVNS sa vždy staral o to, aby sa pracovalo podľa najnovších metód a aby sa z pracovníkov stali dobrí odborníci. Vynakladal všetko úsilie na to, aby odborná informovanosť na pracovisku bola maximálna. Bolo jeho zásluhou, že sa v LVNS uprostred 60. rokov mohla rozvinúť aplikácia samočinných počítačov v petrochémií, kódovacích systémov, stereológie a neskôr najnovších mikroanalytických metód.

Nepoznávajúc iný záujem ako svoj odbor ani odpočinok, venoval sa prof. Ján Šalát vždy vedeckej alebo spoločenskej práci. Dlhé roky preťaženia však zanechali stopy na jeho zdraví a koncom roku 1972 začala sa čoraz silnejšie prejavovať jeho choroba. Ani bolesti, ani hospitalizácia a vážnosť zdravotného stavu však nepodlomili jeho vôľu pracovať. Po prechodnom zlepšení jeho stavu ešte úspešne viedol aj sekciu magmatizmu a metamorfizmu X. kongresu KBGA v Bratislave. Pracoval do posledných dní svojho života. Dňa 12. XI. 1973 po ťažkom zápase zomrel. Jeho pamiatka však bude stále živá.

- 1950: Kontaktné horniny z okolia Hodruše. Geologický zborník I, 1 s. 13—19.
- 1950: Sprievodca k mineralogickým exkurziám Čsl. spoločnosti pre mineralógiu a geológiu. Geologický zborník, I. č. 2, 3, 4, s. 93—322.
- 1950: Montanisticko-geologické pomery Bansko-Štjavnických baní. Rukopisná správa v troch dieloch, archív Geologického ústavu D. Štúra, 320 s.
- 1950: Správa o výskyte magnezitu vo Vyhniach. Archív GÚDŠ, Bratislava, 25 s.
- 1950: Správa o geologicko-petrografických a rudných pomeroch okolia Hodruše a Vyhien. Archív Západoslovenského rudného prieskumu v Turčianskych Tepliciach, 150 s.
- 1950: Správa o geologicko-petrografických pomeroch okolia Novej Bane. Archív Západoslovenského rudného prieskumu v Turč. Tepliciach, 55 s.
- 1951: Správa o činnosti petrografického výskumu geologického kolektívu Spišsko-Gemerského rudohoria (kolektív Dr. Květoňa), archív Geofondu.
- 1953: Výskyty mladšieho paleozoika v oblasti Hodruša — Vyhne. Geologický zborník, III, 1—2, s. 165—172.
- 1953: Vznik a vývoj ruskej a sovietskej mineralógie. Geologický zborník, III, 1—2, s. 5—44.
- 1954: Petrochémiá žúl Čiernej Hory, oblasť medzi Margecanmi a Košicami. Archív GÚDŠ, Bratislava, 44 s.
- 1954: Príspevok k petrografii verukánskych hornín z územia medzi Margecanmi a Košicami. Geologické práce, správy I, Bratislava, s. 65—68.
- 1954: Správa o petrochemickom výskume vulkanických hornín Prešovsko-Tokajského pohoria a príľahých oblastí. Geologické práce, Správy I, Bratislava, s. 105—107.
- 1954: Permský kremitý porfýr z pohoria Čiernej Hory. Geologický zborník, V, 1—4, Bratislava, s. 116—122.
- 1954: Petrografia paleogénnych zlepcov od Margecian. Geologický zborník, V, 1—4, Bratislava, s. 208—224.
- 1954: Petrografia a petrochémiá erupčných hornín oblasti Hodruša-Vyhne. Geologické práce, zošit 39, Bratislava, s. 55—116.

- 1955: Príspevok k petrografii vulkanitov Prešovsko-Tokajského pohoria. Geol. zborník SAV, VI, 1—2, Bratislava, s. 43—66.
- 1955: Geologicko-petrografické a rudné pomery oblasti Hodrušských rybníkov. Závèrečná rukopisná správa, archív Západoslovenského rudného prieskumu v Turč. Tepliciach, 120 s.
- 1955: Geologické a petrografické pomery severnej časti Tokajského pohoria. Závèrečná správa, Geofond, Bratislava, 67 s.
- 1955: Geologicko-petrografické pomery centrálnej časti Vihorlatu. Závèrečná správa, archív Katedry geológie a mineralógie BF, Košice, 98 s.
- 1956: Správa o podrobnom geologickom mapovaní v okolí Hodrušských rybníkov — západne od Banskej Štiavnice. Geol. práce, Správy 7, Bratislava, s. 109—122.
- 1956: Nomenklatura vulkanitov niektorých vulkanických pohorí Západných Karpát a Vihorlatu podľa Rittmanna. Geol. práce, Správy 7, Bratislava, s. 13—24.
- 1956: Správa o výskume dioritu a o pyrometasomatickom ložisku magnetitu pri Tisovci. Geologické správy 9, Bratislava, s. 120—124.
- 1956: Petrografia a petrochémia neovulkanitov východného Slovenska. Závèrečná správa, Geofond, Bratislava, 195 s.
- 1957: Petrochémia vulkanitov Prešovsko-Tokajského pohoria. Geologické práce, Zošit 46, Bratislava, s. 328—352.
- 1958: Zjazd Karpatsko-balkánskej asociácie v Sovietskom zväze, Čsl. rozhlas, Košice, s. 1—7.
- 1960: Petrochémia neovulkanitov východného Slovenska. Archív Laboratória pre výskum nerastných surovín, 583 s.
- 1962: Problémy klasifikácie efuzív. Zborník vedeckých prác VŠT v Košiciach, zv. II, s. 133—138.
- 1963: Vulkanity východného Slovenska — nový zdroj pre výrobu ľahkých stavebných materiálov. Zborník vedeckých prác VŠT, s. 159—169.
- 1963: Vulkanické asociácie Karpát. Zborník vedeckých prác VŠT, zv. II, s. 75—88.
- 1963: Stratigraficko-tektonická pozícia banatitov na Štiavnickom ostrove. Zborník vedeckých prác VŠT, zv. 2, s. 103—110.
- 1963: Správa o činnosti Laboratória pre výskum nerastných surovín pri Banickej fakulte VŠT v Košiciach. Zborník vedeckých prác VŠT, s. 170—172.
- 1964: Drobná tektonika magnezitového ložiska Košice-Bankov (spoluautor ing. Srnka). Zborník vedeckých prác VŠT, zv. 1, s. 137—147.
- Ončáková, P. 1964: Perlity, ich výskyt, petrochémia a praktické použitie. Vydavateľstvo SAV, Bratislava, s. 1—148.
- 1964: Petrochemické metódy (Niggli, Zavarickij, CIPW). Archív LVNS, BF VŠT.
- 1964: Silikáty — horninotvorné minerály. Vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava, s. 1—130.
- Ončáková, P. 1966: Mineralógia II; SVTL, Bratislava, s. 1—669.
- 1967: Barthova metóda a jej význam pre petrochémiu. Zborník referátov vedeckej banickej konferencie — sekcia geologická, Košice, s. 44—88.
- 1967: Neovolcanics of the West Carpathians. Guide to Excursion 18 AC, IGG XXII series, Bratislava, s. 23—24, 37—41.
- Timčák, G.—Kotuljaková, A.—Hroncová, E.—Fiačanová, E. 1971: Výskum možností petrochemických výpočtov samočinným počítačom ODRA 1013. Archív LVNS BF VŠT, s. 1—99.
- Brousse, R.—Bizouard, H.—Šalát, J. 1972: Grenats des andésites et des rhyolites de Slovaquie, origine des grenats dans les séries andésitiques. Contr. Mineral. and Petrol., 35, p. 201—213.
- Kotuljaková, A.—Šalát, J.—Timčák, G. M. 1973: On computer applications in petrochemistry. Mineral. slovac, Vol. V. No 4.



## The contribution of Henry Clifton Sorby (1826—1908) to mineral science and technology

(1 Fig., 1 Photo)

DEREK WILLIAM HUMPHRIES\*

### Vplyv práce H. C. Sorbyho na vývoj geologických, mineralogických a technologických odborov

H. C. Sorby sa narodil 10. V. 1826 v Sheffielde. Pretože bol finančne nezávislý, mohol svoj život zasvätiť vede obdobne ako veľa iných veľkých vedcov — amatérov XIX storočia.

Jeho pravdepodobne najväčší príspevok k rozvoju vedy bolo zavedenie polarizačného mikroskopu na štúdium horninových výbrusov a metalografických nábrusov. V roku 1849 urobil prvý výbrus a v roku 1850 publikoval prvú správu v odbore mikroskopickej petrológie, v ktorej opísal vápnný pieskovec zo Scarborough (obr. 3).

Sorby zasvätil život všestrannému štúdiu a výskumu a mikroskop bol jeho obľúbeným pomocníkom. Používal ho ako najlepší a najdokonalejší prostriedok na štúdium charakteru hornín, minerálov a kovov. Sorby položil základy mikroskopickej petrografie a metalografie, a tým podstatne ovplyvnil smer vývoja výskumu v mineralogických a geologických vedách.

V článku sa diskutuje aj o jeho príspevku k metodike prípravy výbrusov a nábrusov, mikroskopickej modálnej analýze, metodike určovania indexu lomu, vývoja opakulimnátora, ako aj o jeho zásluhe pri založení sedimentológie a sedimentárnej petrografie.

Práca podáva bohatý materiál o jeho živote, metodike práce, zdrojoch inšpirácie a jeho príspevkoch k rozvoju vedy. Hodnotí sa jeho význam v celoeurópskom meradle, ako aj jeho vzťah k F. Zirkelovi a ďalším významným vedcom.

Článok dopĺňajú snímky prvých výbrusov hornín (obr. 1 a 2), prvých opísaných výbrusov (obr. 3) a nábrus tazewellského meteoritu a. i.

### Introduction

The Sorby family can be traced back to Robert Sawbrey of Bridgehouses, Sheffield, who died in 1558. By judicious investment of his inheritance Henry Clifton Sorby was able to maintain a house with a laboratory and a workshop and to finance a lifetime of individual scientific investigations on a scale no other person in Sheffield, and few in England could match. Sorby's mother to whom he was devoted, lived with him until her death in 1873 and appears to have been an active assistant in the making of the earliest thin sections of rocks. Sorby was unmarried.

### Petrography before Sorby

The study of rocks is as old as geology itself, perhaps older, since, in general, those who studied rocks were mining men, more interested in their economic aspects. Leonardo da Vinci (1452-1519) and other men of the Renaissance recognised that some rocks were once molten. A little later, Agri-

\* Dr. Derek William Humphries Department of Geology, The University, St. George's Square, pin Street, Sheffield S1 3JD, England

cola (1494-1558), a recognised mining expert, made observations on crystals. About the middle of the 18th Century, mining provoked the serious classification of rocks in Germany and in 1785 the Academy of Sciences of St. Petersburg offered a prize for the best essay on the classification of rocks (F. Y. LOEWINSON—LESSING 1954). However, the study of rocks, based only on their chemical composition and their characteristics in the field and in hand specimens, was severely hampered since the mineralogical composition upon which the determination of the genesis of the rock largely depends, was possible only in the very-course grained rocks. The application of the microscope to the problem was doubtless in the minds of many petrologists, although some geologists then

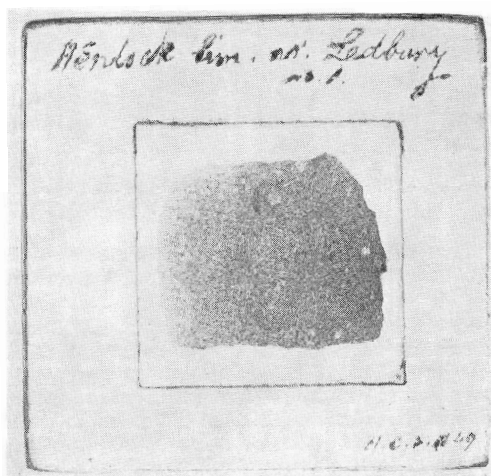


Fig. 1. The first thin section of a rock made for microscopic study dated 1849.  
Obr. 1. Prvý výbrus zhotovený k mikroskopickému štúdiu z roku 1849.

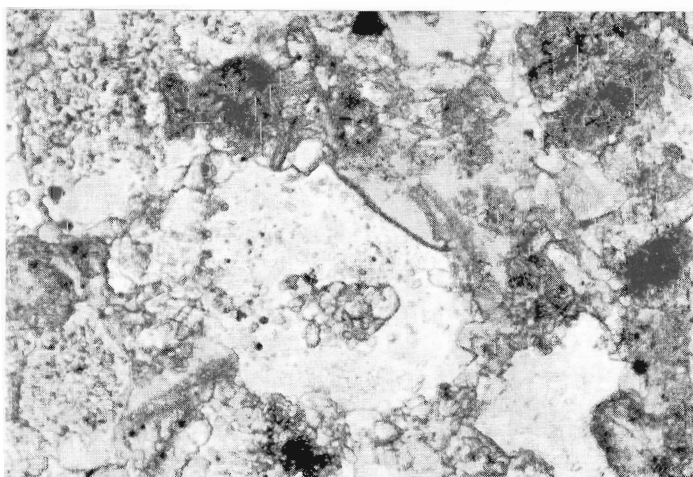


Fig. 2. Photomicrograph of Wenlock Limestone thin section of 1849; a recent photograph by the writer.  
Obr. 2. Mikrosnímka z výbrusu vápenca z Wenlocku z roku 1849.

(and indeed even much later in the 19th Century) held strongly to the view of de Saussure that „one must not look at mountains through microscopes“<sup>1)</sup>

Although lapidaries, especially in Edinburgh, were grinding and polishing thin slabs of coloured agates and the preparation of thin sections of fossil wood and similar objects was well known to many naturalists in the early part of the 19th Century, their methods had not been applied to the study of rocks, although thin sections of minerals had been made for David Brewster before 1816.

The credit for this crucial step must go to Sorby who made the first thin section of a rock for microscopical study in 1849 (Figures 1,2) although no account of this rock were published at that time

### The Preparation of Thin Sections of Rocks

H. C. Sorby (1889) has left an account of how he came to prepare “what is probably the first transparent section of a rock“. It appears that during a railway journey he fell into conversation with William Crawford Williamson whose maternal grandfather and uncle were skilled lapidaries. From them he had learnt the use of diamond and emery wheels and became skilled in the preparation of hard substances (bones and teeth) for microscopical study. Williamson told him of his methods of making thin sections and later gave Sorby instruction in the art at his home in Manchester. By 1849 Sorby had realised the potential of the technique and had applied it to the study of rocks.

F. Y. LOEWINSON—LESSING (1954) states that A. Oschatz was making thin sections in Germany in 1852, probably without any knowledge of Sorby’s work. It may well be that others were developing similar techniques at about the same time, but nothing is known of them.

In 1868, Sorby wrote a short article for the 4th edition of Dr. Lionel S. Beale’s book “How to work with the Microscope“ in which he gave a short account of his method of making thin sections of rocks. A more detailed account of the technique was given by DAVID FORBES (1869) who had, almost certainly, learnt it from Sorby. A full description of his methods was not given by Sorby until 1882, although there is no evidence that he ever attempted to keep them secret. Essentially, his methods were those of the modern slide maker. He seems to have preferred specimens flaked off with a hammer, rather than cut with an iron disc. These flakes were smoothed with coarse and then fine emery on zinc plates and polished on a variety of sandstone or marble slabs. He was careful not to use polishing powders, since if it were to work into any cracks or cavities, it would be far more objectionable than any slight want of polish. The prepared piece of rock was then attached to a glass plate with Canada Balsam and the other side ground down and polished. Sorby also devised a method of impregnating friable rocks with balsam before grinding and also a method of transferring finished sections. For some materials, Sorby used fine emery paper held on a glass plate and in this way prepared sections of salts soluble in water. He also suggested etching thick rock slices with diluted acid where calcium carbonate was present, in order to reveal more clearly the structure of the insoluble portion.

Sorby made his sections on pieces of glass 16/10 inches square, rather than on the 3 inch by 1 inch slide then used by naturalists and used universally in Britain at the present time. He preferred the square glass because he believed he had greater control over the section during grinding and arrived at the particular size by the chance that it was the size of glass that fitted a polariscope which he had made. Similar techniques were used for making polished specimens of metals and described in Beale’s book.

More than a thousand of Sorby’s slides and other microscopical objects are preserved in the Department of Geology, University of Sheffield and are still in their original condition.

---

1) This remark of de Saussure is frequently quoted and taken literally. I suspect that this is a misrepresentation of his intention. To de Saussure goes the credit for being the first geologist to climb and explore mountains and to learn their structure by first hand acquaintance. It is possible that he intended his remark to be a scathing criticism of those „natural philosophers“ who hypothesized on the origin of mountains without ever leaving their armchairs. (D. W. H.)

## The Rise of Microscopical Petrography

The first paper ever to describe the microscopical structure of rocks was read by Sorby at a meeting of the Geological Society of London on November 6th, 1850 and was published in the Quarterly Journal in 1851 (H. C. SORBY 1851). The paper shows that Sorby was fully conversant with the use of polarised light, both parallel and convergent in microscopy and that he was able to distinguish between agate (chalcedony), quartz and calcareous spar (calcite) (Figs. 3,4). He also observed the variation of orientation of calcite crystals in small reniform bodies. The paper is also noteworthy for the quantitative data on the mechanical composition of the rocks, measuring particles down to 1/20,000 of an inch (about 1  $\mu\text{m}$ ).

This new method of examining rocks was received unsympathetically, although this did nothing to diminish Sorby's enthusiasm. Over the next thirty years he published numerous papers in which the microscope played a central role culminating into two Presidential addresses to the Geological Society of London in 1879 and 1880, on the nature and origin of sedimentary rocks. Earlier, in 1877, his Presidential Address to the Royal Microscopical Society drew a comparison between the characteristics of minerals derived from the decomposition and breakup of granites and the same minerals derived from schists. From his studies of the shapes of the grains he believed that it would be possible to deduce the nature of the parent rock from which a sand had been derived. This paper, was in fact, the first major essay on sedimentary petrology ever published.

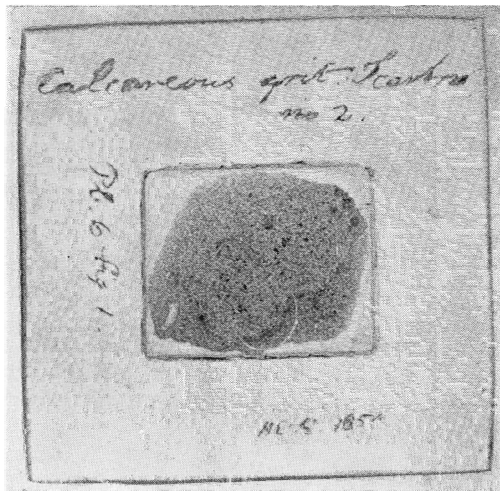


Fig. 3. The first thin section of a rock to be described in print. This section of the Calcerous Grit of Scarbro (Scarborough), England was made in 1850 and described by Sorby in 1851. The caption on the slide „Pl 6. fig. 1.“ refers to a privately printed Appendix to Sorby's Presidential Address to the Geological Society of London in 1879. The Society declined to publish these illustrations and very few copies of the Appendix are still in existence.

Obr. 3. Prvý výbrus, ktorého popis bol publikovaný (vápnitý pieskovec zo Scarbro (Scar brough)); vyhotovený v r. 1850, popísaný v r. 1851.

It has another important characteristic in that it illustrates Sorby's interest in "petrology" rather than in "petrography". Perhaps he was running too fast for his contemporaries and it was not until the 1870's that they began to catch up with him. For as Loewinsson-Lessing has said, the post-microscopic era began in 1870 when Zirkel published his work on basalts and not in 1851 when Sorby first described a calcareous sandstone.



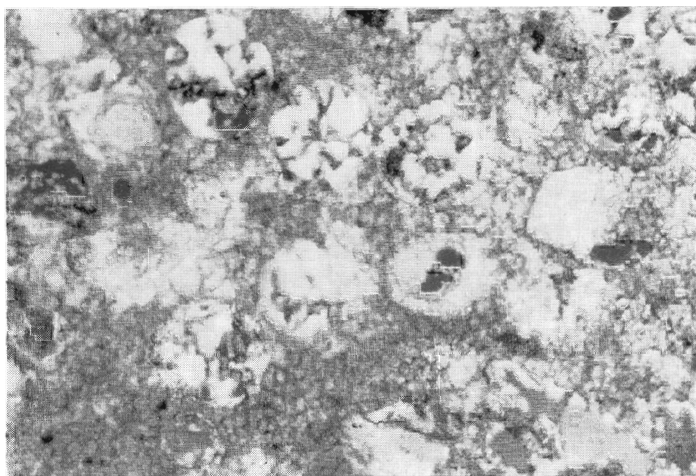


Fig. 4. Calcareous Grit, Scarbro (Scarborough), England; a recent photomicrograph of the thin section of Figure 3.

Obr. 4. Mikrosnímka z vápnitého pieskovca zo Scarborough (porovnaj s obr. 3).

#### Sorby and Zirkel

In 1861 Sorby and his mother visited Germany where, in Bonn, he met Ferdinand Zirkel, who was to become his greatest disciple and can be said to have founded the great German school of petrography. They became lifelong friends and in almost every letter to Sorby, Zirkel expresses his indebtedness to "the master" for introducing him to microscopical petrography. It is perhaps of interest that Zirkel made no reference to the work of Oschatz in any of his letters to Sorby. Had he not, by a fortunate coincidence, met Sorby, the history of petrography might have taken a different course.

#### Meteorites and Metals

To many and especially to the geologist, Sorby is best known for his application of the microscope to the study of rocks. Important as this was, it was by no means his only contribution to science. Of equal importance was the application of the microscope to the study of metals. In 1855, Sorby was sent a box of specimens which included a few fragments of completely fused slate. Three years later, he received further fragments of fused rocks from W. Hawken in Birmingham and from George Richardson in Leeds, who was acting on the order of J. G. Mitchell. The last named had 23 cwt (approximately 3200 kg) of Mount Sorrel syenite fused in a reverberatory furnace. The melt was allowed to cool slowly, and although there was considerable variation in texture of the solidified rock, most of it remained glassy.

Sorby published a brief account of this work in 1863 and showed that the dissimilarity between the original rock and the artificial product could be explained in terms of the cooling history and the environment of the melt (H. C. SORBY 1863). This observation is probably one of the earlier contributions to the crystallisation of magmas.

In the same year as the publication of this important paper, that is, in 1863, there appears in Sorby's diary on 27th April the words, "Read about meteorites" and on 28th July, the now famous entry "discover the Widmannstätten fig. in L iron". These lines mark the very day on which modern metallography was born.

There can be little doubt that Sorby was led from the study of the fused products of igneous rocks to the consideration of fused materials from outside the earth, that is meteorites, and fused

materials of much less chemical complexity, that is, metals, almost simultaneously despite his later claim (H. C. SORBY 1898) that they were successive steps. Sorby's publications on meteorites (Fig. 5) were few in number, although he was able to show that there are certain features of physical structure which connect meteorites with igneous rocks.

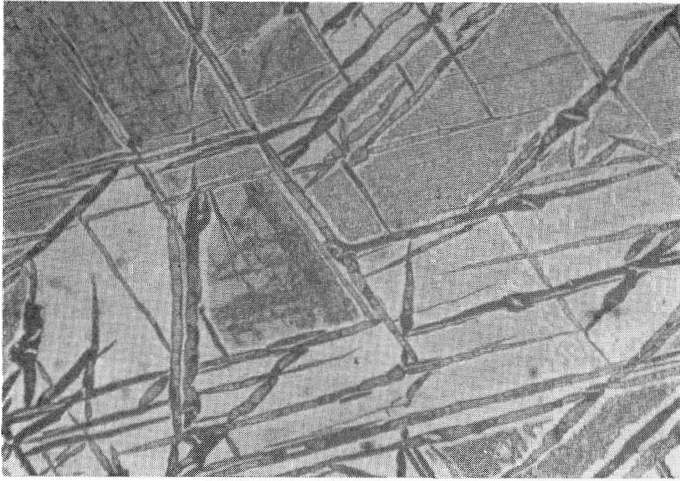


Fig. 5. The Tazewell meteorite, an iron meteorite from Claiborne County, Tennessee, U. S. A. which fell in 1853; polished surface covered by glass slip cemented with Canada balsam, made in 1863. The specimen is still in perfect condition; a recent photograph.

Obr. 5. Tazewelský meteorit: železný meteorit z Claiborne, Tennessee, USA, ktorý padol r. 1853. Naleštená plocha je aj teraz, vo výbornom stave

Sorby's early metallurgical work in the years of 1863—8 attracted little attention either from his fellow scientists or from those who might have benefitted greatly from it, the producers of iron and steel. In 1884, Sorby returned to his studies of iron and steel and at last was able to illustrate his papers with photomicrographs. Not only did he identify seven microscopically distinct constituents whose names have since become commonplace (ferrite, pearlite, cementite, hardenite or martensite, graphite, sorbite and slag) but he used the structures observed to deduce directly the sequence of events that had given rise to the structures.

Sorby showed that, "except in a few very special cases, iron and steel are not analogous to simple minerals, but to complex rocks. Such being the case, the microscopical examination of properly prepared sections throws much light on the causes of their varying properties". (H. C. SORBY 1885).

Although relatively little interest had been shown in Sorby's earlier work on metals, his contributions in the 1880's stimulated an extremely rapid accumulation of knowledge and by 1900 the situation was probably little different from what it would have been had there been a continuous, but of necessity slower, growth following his first announcements (C. S. SMITH 1960) Once again, Sorby is seen to have been far in advance of his contemporaries.

### Other Contributions to Science

Sorby's active scientific career spanned sixty-two years and in this time he published over 15 papers (D. W. HUMPHRIES 1965a, based on T. SHEPPARD 1906). There were also published some sixty accounts of lectures he gave to the Sheffield Literary and Philosophical Society. His studies covered the fields of geology, metallography, chemistry, microscopy, archaeology, spectroscopy,

marine biology, meteorology and history. To date, no complete account of his scientific contributions has been written, although Higham (1963) has given a valuable synopsis of his life and background, while C. S. SMITH (1960) and D. W. HUMPHRIES (1965b, 1967) have described some of his contributions to petrography, microscopy and metallography.

It is customary to attribute the birth of what is now called 'modal analysis' to A. DELESSE (1848) although he only measured those constituents of polished slabs which were visible to the unaided eye. Sorby in 1853 almost certainly aware of Delesse's work, made probably the first determination of the proportion of components seen in thin section using the microscope. Sorby drew his slides with a camera lucida on to sheets of strong, even paper, cut this up into pieces each of which represented an individual grain. The grains were sorted and the surface area for each component determined by the ingenious method of weighing the pieces and comparing the total weight with the weight of a piece of the same paper of known area.

The quartz wedge is a familiar accessory to the polarising microscope. It was first suggested by Biot, but its use seems to have been restricted to the study of polarised light itself. Sorby, in 1877, briefly noted the application of the quartz wedge in mineralogy and referred to it again in 1879, but these are his only references to what is now regarded as an essential tool in petrography. A technique which he thought to be of far greater importance was the determination of the refractive index of minerals, on which he wrote many papers. In 1877, Sorby had published a table of refractive indices of some 80 minerals, for he realised the value of the refractive index in determinative studies. Arising out of this work was the observation that the crosshairs of the microscope eyepiece served the important purpose of keeping the focal length of the eye fixed while making the measurement.

Working with metals and meteorites, Sorby quickly found that the existing methods for reflected light illumination were inadequate. He therefore devised two new illuminators, one of which employed a parabolic mirror which reflected light from a source at the side of the microscope down onto the specimen, while the other used a tiny plane mirror in a similar manner but gave very nearly true vertical illumination.

In 1879, Sorby purchased the yacht "Glimpse" and so opened another chapter in the extraordinary story of research and innovation (Fig. 6).

At sea and in the estuaries of southern England he turned again to the study of sediment movement and laid the foundation of yet another 'modern' discipline — sedimentology. His interests extended



Fig. 6. Henry Clifton Sorby on board his yacht "Glimpse" about 1880. From an original photograph by an unknown photographer.

Obr. 6. Henry Clifton Sorby na svojoj jachte „Glimpse“ oko r. 1880.

to marine biology and his technical ingenuity led to the development of methods of preserving marine organisms which have not been successfully repeated, although Sorby's specimens still exist as proof of their existence. He devised methods of differential staining which have become commonplace in the biological laboratory. At the age of 80 years he broke his leg and was confined to bed. Despite this he continued his work and completed the great paper on sediments which was published in 1908, just after his death, by the Geological Society of London.

### Conclusion

In this brief account of some of Sorby's achievements, much has been neglected. Nothing has been said of the great controversy concerning the origins of slaty cleavage in rocks, or of Sorby's work on fluid cavities in crystals and their evidence of the environment of the formation of the igneous rocks. Nor yet again has anything been said of his ventures into spectroscopy. In characteristic fashion he devised a spectroscope for attachment to the microscope and examined the absorption spectrum of many substances, including minerals and the colouring matter of plants and animals.

Towards the end of his life, Sorby became intensely interested in education and the possibility of a University being created in his home town. He lived to see this founded in 1905, but was never involved in teaching. The present Chair of Geology carries his name as does a Fellowship which he endowed. Sorby was President of several learned Societies and ultimately his work was rewarded by the Royal Society which awarded him its highest honour, a Gold Medal. He received other medals and awards, but this gave him the greatest pleasure.

Sorby did much more than apply the microscope to the study of rocks. He observed, he measured he applied immense power of reasoning and in his own words: "In the discovery of the new he was kept away from the old, and he supposed that it would go on like that to the end of the chapter. Perhaps after all it was better to invent new things than to work up the old."

Perhaps we should be content that Sorby kept on inventing new things and gave us both tools and ideas still fundamental to the present day study of Mineral Science and Technology. Whatever development the future may bring, we owe much to the genius of Henry Clifton Sorby: "Sheffield's Prince of Scientists" (Sheffield Daily Telegraph, March 10th, 1908).

### REFERENCES

- DELESSE, A. 1848: Pour déterminer la composition des roches. *Annales des Mines*, vol. 13, pp. 379—388.
- FORBES, D. 1869: On the preparation of rock sections for microscopic examination. *Monthly Microscopical Journal*, April, 1, 1869.
- HIGHAM, N. 1963: A Very Scientific Gentleman, the Major Achievements of Henry Clifton Sorby. Pergamon Press, London.
- HUMPHRIES, D. W. 1965a: A bibliography of publications of H. C. Sorby. The Sorby Centennial Symposium on the History of Metallurgy. Chap. 3, pp. 43—58, Metallurgical Society Conferences, Vol. 27, Gordon and Breach, New York.
- HUMPHRIES, D. W. 1965b: Sorby: The Father of Microscopical Petrography. *ibid.*, Chap. 2, pp. 17—41.
- HUMPHRIES, D. W. 1967: The contributions of Henry Clifton Sorby (1826—1908) to Microscopy. *The Microscope and Crystal Front*, Vol. 15, pp. 351—362.
- LOEWINSON—LESSING, F. Y. 1954: A Historical Survey of Petrology. Oliver and Boyd, Edinburgh.
- SHEPPARD, T. 1906: Prominent Yorkshire Workers I—Henry Clifton Sorby, Ltd., F. R. S., F. S. A. F. G. S., etc., *The Naturalist*, 1906.
- SMITH, C. S. 1960: A History of Metallography. The University of Chicago Press, Chicago.
- SMITH, C. S. 1965: Preface. The Sorby Centennial Symposium on the History of Metallurgy. pp. ix—xix, Metallurgical Society Conferences, Vol. 27, Gordon and Breach, New York.
- SORBY, H. C. 1851: On the Microscopical Structure of the Calcareous Grit of the Yorkshire Coast. *Quart. Journ. Geol. Soc. London*, Vol. VII, pp. 1—6.
- SORBY, H. C. 1853: On the microscopical structure of some British Tertiary and post-Tertiary Fresh-water Marls and Limestones. *Quart. Journ. Geol. Soc.*, London, Vol. IX, pp. 344—6.

- SORBY, H. C. 1863: On the microscopical structure of Mount Sorrel (Grooby) Syenite Artificially Fused and Slowly Cooled. *Proc. West Yorks. Geol. Soc.*, Vol. IV, pp. 301—304.
- SORBY, H. C. 1877: The Application of the Microscope to Geology, etc. Anniversary Address of the President, *Mon. Micro. Journ.* Vol. XVII, pp. 113—136.
- SORBY, H. C. 1879: On the Structure and Origin of Limestone. Presidential Adress, *Quart. Jour. Geol. Soc. London*, Vol. XXXV, pp. 56—95.
- SORBY, H. C. 1880: On the Structure and Origin of Non-Calcareous Stratified Rocks. Presidential Address, *Quart. Jour. Geol. Soc. London*, Vol. XXXVI, pp. 46—92.
- SORBY, H. C. 1882: On the Microscopical Structure of Iron and Steel. *Journ. Iron and Steel Inst.*, Vol. XXXIV, pp. 702—3.
- SORBY, H. C. 1885: On the Microscopical Structure of Iron and Steel. (Iron and Steel Institute, preprint, undated, probably May, 1885), Reprinted in full in Smith (1960), pp. 256—60. †
- SORBY, H. C. 1898: Fifty Years of Scientific Research. *Sheffield Lit. and Phil. Soc. Rep.*, pp. 13—21.
- SORBY, H. C. 1908: On the Application of Quantitative Methods to the Study of the Structure and History of Rocks. *Quart. Journ. Geol. Soc. London*, Vol. 64, pp. 171—233.



**Stereológia, jej problematika a význam****Automatické metódy v aplikovanej mineralógii a metalografii**

Gejza M. TIMČÁK\*

Stereológia je veda zaoberajúca sa problematikou dimenzionálnych transformácií — premenou troj- a menejrozmerových údajov trojrozmerových telies na trojrozmerové údaje, ako aj premenou zdanlivých údajov (napr. pozorovateľných priemerov častíc na nábrusoch) na skutočné (skutočné priemery častíc v nábrusoch) v rámci tej istej dimenzionálnej sústavy.

Stereológiu možno rozdeliť aj na kvantitatívnu a kvalitatívnu. Prvá sa zaoberá kvantitatívnymi transformáciami, napr. premenou plošných alebo dĺžkových percent na objemové; druhá zas tvarovými rekonštrukciami, napr. určením skutočných trojdimenzionálnych rozmerov minerálnych zŕn v hornine z 1 alebo 2 rozmerových tvarových údajov.

Na to, aby sa stereologické zákony mohli prakticky aplikovať, treba uskutočniť veľké množstvo presných meraní; manuálne metódy sa pritom ukázali ako nedostačujúce. Nové automatické metódy mineralogickej a metalografickej analýzy zvyčajne umožňujú aj meranie potrebné na stereologické transformácie.

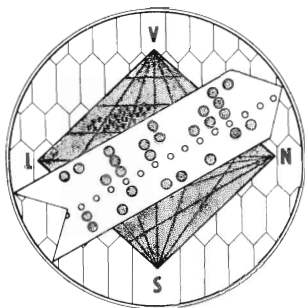
Automatické prístroje na mineralogické a metalografické meranie dnes čoraz úspešnejšie nahrádzajú ľudské oko a metódy klasickej analytickej chémie. Dva mimoriadne dôležité prístroje v tomto odbore sú opticko-elektronické analyzátory, nazývané tiež samočinné analyzátory obrazov (OEA) a elektrónová mikrosonda (EMS). Azda najpodstatnejší rozdiel medzi nimi je v spôsobe osvetlenia, resp. „riadkovania“ vzorky. OEA používajú na prácu lúče bieleho alebo monochromatického svetla, EMS používajú zaostrý lúč elektrónov. Z tohto rozdielu vyplývajú aj ich limitácie a možnosti. OEA rozlišujú minerálne fázy na základe množstva svetla dopadajúceho na snímací člen (fotonásobič alebo TV snímacia elektrónka) z jednotlivých bodov na vzorke, teda podľa veľkosti jasnej jednotlivých fáz. Elektronicky možno rozlíšiť takmer neobmedzené množstvo hladín jasu; charakter optickej mikroskopie, ako aj optických vlastností minerálov však toto množstvo obmedzujú na 8—15. OEA umožňujú meranie plošného zastúpenia jednotlivých fáz, zrnitosťnú analýzu týchto zŕn, ako aj niektoré ďalšie údaje o skúmaných fázach. Rýchlosť merania — 2 výstupné výsledky /sek/ zorné pole. Niektoré OEA používajú aj farebné kódovanie fáz.

EMS rozlišujú jednotlivé fázy podľa druhu a množstva prvkov v mineráloch, teda podľa chemického zloženia. Pri dopade elektrónov na vzorku elektróny okrem iných žiarení vzbudzujú aj rtg žiarenie vo vlnových dĺžkach charakteristických pre jednotlivé prvky. Detekčný systém EMS umožňuje merať aj intenzitu a dĺžku trvania tohto žiarenia a jeho kvantifikáciu. Elektronická sústava EMS umožňuje uskutočňovať kvantitatívnu, semikvantitatívnu miestošpecifickú analýzu. Z intenzity žiarenia sa určuje množstvo skúmaného prvku, z dĺžky jeho trvania — pri pohybe lúča alebo vzorky — sa zas určuje rozmer minerálnych zŕn obsahujúcich analyzované prvky, ako aj ich plošné distribúcie.

EMS dnes umožňujú analýzu množstiev nad 5 ppm (5 jednotiek na 1 milión) prvkov s atómovým číslom nad 3. Rýchlosť merania sa podľa jeho typu pohybuje od 2 /sek/ zorné pole po 1-10 hod/ plocha vzorky. Niektoré z možných meraní sú: miestošpecifická chemická analýza, mineralogická či metalografická analýza, modálna analýza, distribučná analýza, zrnitosťná analýza.

Na úplnú automatizáciu meraní a ich zhodnotenie treba použiť samočinné počítače, ktoré možno napojiť aj na technologické linky.

\* Ing. Gejza M. Timčák, Laboratórium pre výskum nerastných surovín Baníckej fakulty VŠT, Košice.



The Košice Technical University celebrated its 20th anniversary last year. Although Košice has been a University town since the 17th century, it was only after W. W. II that the growing demands of the Slovak industry necessitated a rapid expansion of the Košice University system. As after W. W. I the ancient School of Mines in Banská Štiavnica (Schemnitz, Selmezbánya) — founded in 1764 — was moved to Sopron (Hungary), the need for a University to produce a sufficient number of specialists for the Slovak mining industry arose. This gave rise to the development of Technical Universities in Slovakia, first in Bratislava and after W. W. II, in 1952 also in Košice.

Today there are 3 Universities in Košice: The Šafárik University, the Technical University and the University of Veterinary Medicine.

At present, the Technical University has four Faculties: the faculty of Mining, Metallurgy, Engineering and Electrotechnics, with 37 Departments and a number of Research Laboratories and Institutes. As the rapid progress in technology necessitates an increasingly complex educational system, the number of both the Departments and the Research Laboratories is steadily increasing.

From 1952 to 1972 3220 students graduated from the Technical University and at present 3000 students are in attendance.

---

The Mineral Research Laboratory of the Košice Technical University was established in 1957 to meet the needs of both the University and the geological industry of Slovakia. The founder of the Laboratory was Professor Ján Šalát, O. S. W., O. M. D (1919–1973).

The Laboratory is an establishment of small size with a group of investigators usually numbering about seven. It specialises in petrological and petrochemical research. The Laboratory has three sections: the analytical one, the mineral separation one and the petrological one with subsections of petrochemistry, computing and applied stereology. At present it has one research fellow, two research associates and three research assistants, backed by a group of technicians.

During the 15 years of its existence a number of research projects had been completed, such as „The neovolcanites of East Slovakia,, „The eruptive rocks of the Štiavnica Isle,, „Banatites in the West Carpathians,, „Volcanic glasses of Slovakia,, or „Computer applications in petrochemistry (ODRA 1013, MINSK 22)„. At present the activities of the Laboratory are directed to the problem of petrology and petrofabrics of neogene magmatites and volcanites.



## Nové automatické prístroje a metodiky v aplikovanej mineralógii, ich praktický význam v technologických odboroch

M. P. JONES, B. Cs.\*

Veľa mineralogických údajov, ktoré majú z hľadiska technológie veľký význam, sa stanovuje kvantitatívne. Tento nedostatok sa vysvetľuje značnými ťažkosťami vyskytujúcimi sa pri ich meraní.

V súčasnosti však už možno robiť rýchle automatické a úplne kvantitatívne mineralogické analýzy vhodných vzoriek pomocou elektronických prístrojov. Tieto prístroje poskytujú štatisticky podložené údaje o charaktere, veľkosti, lokácii a priestorovej distribúcii jednotlivých zložiek hornín, rúd alebo úpravnických produktov. Táto prednáška sa zaoberá vývojom a použitím takýchto prístrojov na Royal School of Mines (Imperial College, London University).

Medzi prístroje tohto druhu patrí opticko-elektronický analyzátor (OEA) a elektrónová mikrosonda (EMS). OEA typu Quantimet sa skladá z TV mikroskopu, ktorý sa používa na štúdium optických obrazov metódou letmej štrbiny a určuje počet, orientáciu, veľkosť a množstvo (%) jednotlivých minerálnych fáz. Prístroj umožňuje analýzu optického obrazu ľubovoľného druhu.

Podobné kvantitatívne údaje možno získať pomocou upravenej EMS. Takúto EMS dopĺňa zariadenie umožňujúce pohyb vzorky pod lúčom elektrónov vopred určeným (voľiteľným) spôsobom.

Výstupné signály z EMS (údaje o rtg lúčoch, odrazené elektróny a vzorkový prúd) sa môžu použiť na detekciu, určenie a lokáciu jednotlivých minerálnych fáz. Tieto signály sa odovzdávajú fázovému diskriminátoru a triediču, ktoré vykonávajú zrnitosťnú analýzu pre každú fázu vo vzorke. Zrnitosťná analýza sa môže zhodnotiť vo forme číslcových informácií, histogramu alebo kumulatívneho grafu. Z uvedených údajov pomocou samočinných počítačov možno získať aj kvantitatívne miestopisné a distribučné informácie.

Prednáška sa zaoberá aj obmedzeniami existujúcich manuálnych metód pre mineralogické a modálne analýzy.

Porovnanie údajov získaných jednotlivými analytickými metódami je v tab. 1.

\* M. P. Jones, B. Sc., B. Sc., D. I. C., Imperial College, London

Chemické údaje		Mokrou chemickou analýzou alebo analýzou prvkov práškových vzoriek	Normálnou manuálnou mineralogickou analýzou
1.	Podiel určitého prvku prítomného v práškovej vzorke	kvantitatívne	nepriamo; kvalitatívne
2.	Podiel určitého prvku v pevnej vzorke	semikvantitatívne	nepriamo; kvalitatívne
3.	Podiel rôznych radikálov (napr. CO <sub>3</sub> )	kvantitatívne	nepriamo; kvantitatívne
4.	Podiel prvkov, ktoré prešli do roztokov za rôznych podmienok (napr. „rozpusťná“ Cu v medenej rude)	kvantitatívne	nepriamo; určovaním zo zvyškov
5.	Podiel (1), (2), (3) alebo (4) v separovaných podieloch pôvodnej vzorky	kvantitatívne	nepriamo; kvalitatívne
Fázové údaje			
6.	Identifikácia minerálnych fáz	kvalitatívne z prvkovej skladby	kvantitatívne, na základe fyzikálnych charakteristík
7.	Zloženie jednotlivých fáz	kvantitatívne, ak sú k dispozícii monominerálne frakcie	—
8.	Podiely rôznych prvkov, ktoré sa vyskytujú v jednotlivých minerálnych fázach	neúplne z (4)	kvalitatívne
9.	Zrnitostná skladba minerálnych fáz	—	deskriptívne
10.	Lokácia ľubovoľnej minerálnej fázy	—	deskriptívne
11.	Priestorová distribúcia ľubovoľnej minerálnej fázy	—	deskriptívne
12.	Topografické vzťahy medzi jednotlivými fázami	—	—
13.	Stupeň uvoľnenia ľubovoľnej minerálnej fázy v zdrveneí vzorke	neúplné; získané analýzou jednotlivých veľkostných podielov	kvalitatívne a opisne
14.	Zrornosť a zrnostné zloženie ľubovoľnej (rozdrúženej) minerálnej fázy	—	kvalitatívne
15.	Zrornosť a zrnostné zloženie ľubovoľnej neuvolnenej minerálnej fázy (analýza rastlej horniny)	—	kvalitatívne
16.	Minerálna asociácia neuvolnených fáz	—	kvalitatívne

Automatickou mineralogickou analýzou el. mikrosondami		Automatickou mineralogickou analýzou opticko-elektronickými analyzátormi obrazov
1.	kvantitatívne; riadkovacími metódami	nepriamo; semikvantitatívne
2.	kvantitatívne; riadkovacími metódami	nepriamo; semikvantitatívne
3.	nepriamo; kvantitatívne	nepriamo; kvantitatívne
4.	nepriamo; zo zvyškov	nepriamo; stanovovaním zo zvyškov
5.	(1) a (2) kvantitatívne riadkovacími metódami. (3) a (4) nepriamo; kvantitatívne	nepriamo; semikvantitatívne
6.	kvantitatívne; chemické analýzy a určenie kryštalografických parametrov	kvantitatívne, na základe fyzikálnych charakteristík
7.	kvantitatívne	—
8.	kvantitatívne	semikvantitatívne
9.	kvantitatívne	kvantitatívne
10.	kvantitatívne	semikvantitatívne
11.	semikvantitatívne	semikvantitatívne
12.	semikvantitatívne	kvalitatívne
13.	kvantitatívne	semikvantitatívne
14.	kvantitatívne	semikvantitatívne
15.	kvantitatívne	semikvantitatívne
16.	kvantitatívne	semikvantitatívne



Opravy:

Prosíme opravit v čísle 3, roč. 5, „Mineralia slovaci“ nasledujúce chyby:

str. 297 — abstrakt preškrtnúť, nepatrí k tomuto článku

str. 299 — tab. 1 prelepiť nižšie vysádzanou

Prosíme Vás o ospravedlnenie.

Redakcia

Horniny ultabaz.			bazické		intermediár		granitické		syenitické
TW	V		TW	V	TW	V	TW	V	TW
Li	0.X	0.5	17	15	24	20	40	40	28
Be	0.X	0.2	1	0.4	2	1.8	3	5.5	1
Ti	300	300	13800	9000	3400	8000	1200	2300	3500
V	40	40	250	200	88	100	44	40	30
Cr	1600	2000	150	200	22	50	4.1	25	2
Mn	1620	1500	1500	2000	540	1200	390	600	850
Co	150	200	48	45	7	10	1	5	1
Ni	2000	2000	130	160	15	55	4.5	8	4
Cu	10	20	87	100	30	35	10	20	5
Zn	50	30	105	130	60	72	39	60	130
As	1	0.5	2	2	1.9	2.4	1.5	1.5	1.4
Se	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Zr	45	30	140	100	140	260	175	200	500
Nb	16	1	19	20	20	20	21	20	35
Mo	0.3	0.2	1.5	1.4	1.0	0.9	1.3	1	0.6
Ag	0.06	0.05	0.11	0.1	0.05	0.07	0.04	0.05	0.0X
Cd	0.X	0.05	0.22	0.19	0.13		0.13	0.1	0.13
Sn	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5		3	3	X
Sb	0.1	0.1	0.2	1	0.2	0.2	0.2	0.26	0.X
Ce	0.X		48	4.5	81		92	100	161
Ta	1.0	0.02	1.1	0.5	3.6	0.7	4.2	3.5	2.1
W	0.77	0.1	0.7	1.0	1.3	1.0	2.2	1.5	1.3
Au	0.006	0.005	0.004	0.004	0.004		0.004	0.005	0.00X
Hg	0.0X	0.01	0.09	0.09	0.08		0.08	0.08	0.0R
Tl	0.06	0.01	0.21	0.2	0.72	0.5	2.3	1.5	1.4
Pb	1	0.1	6	8	15	15	19	20	12
Bi		0.001	0.007	0.007		0.01	0.01	0.01	
Th	0.004	0.005	4	3	8.5	7	17	18	13
U	0.001	0.003	1	0.5	3.0	1.8	3.0	3.5	3.0
S	300	100	300	300	300	200	300	400	600

Obsahy obvyklých kovů rudních ložisek ve vyvřelých horninách (Krauskopf 1967). TW — údaje Turekiana a Wedepohla, V — údaje Vinogradova. Granodiority jsou TW zahrnuty do intermediárních hornin, V do granitických. Obsahy jsou uvedeny v  $10^{-4}$  %.



# OBSAH MINERALIE SLOVACA

ročník V — 1973

## PŮVODNÉ PRÁCE

<i>Giues Barbery</i> : Sereológia minerálnych zŕn . . . . .	345
<i>Marie Benešová</i> : Vliv experimentálních podmínek termální analýzy derivatografem na možnosti vyhodnocování vícesložkových mateiálů . . . . .	325
<i>Kamil Bĺek</i> : Nové poznatky o stavbe plynového ložíška Suchohrad-Gajary . . . . .	175
<i>Nasry Zaky Bishay</i> : Hydrogeochemická charakteristika slaných vód západného pobrežia Suezského zálivu . . . . .	43
<i>Ján Bystrický</i> : O stratigrafii a tektonickej príslušnosti vápencov Vajarskej (Malé Karpaty). . . . .	1
<i>István Cornides—Árpád Kecskés</i> : Niektoré výsledky výskumu výskytu <sup>13</sup> C a <sup>18</sup> O v Karpatskej oblasti . . . . .	321
<i>István Cornides</i> : Použitie hmotovej spektrografie pre presnú analýzu minerálov a hornín. . . . .	489
<i>Eduard Csitneki</i> : Makrostereologický výpočet zásob z vertikálneho rezu prechádzajúceho stredom bloku s ohľadom na susedné paralelné rezy . . . . .	351
<i>Vladimír Čermák</i> : Tepelná vodivosť hornín, možnosti jej merania a úloha pri sledovaní tepelného toku . . . . .	507
<i>Ivan Čillik</i> : Niektoré otázky štúdia primárnych geochemických polí pri geochemickej prospekcii rúd. . . . .	189
<i>István Dienes</i> : Použitie metód obrazovej analýzy pri detekcii zlomov . . . . .	339
<i>Eduard Drnzík—Lýdia Drnziková — Katarína Mandáková</i> : Geologické predpoklady, kritériá a perspektívy vyhľadávania Sn-W-Mo mineralizácie v Spišsko-gemerskom rudohorí (Slovensko) . . . . .	15
<i>Pavol Grecula</i> : Tektofácie a tektodeformácie paleozoika gemeríd . . . . .	105
<i>Pavol Grecula</i> : Domovská oblasť gemerika a jeho metalogenéza . . . . .	221
<i>N. S. Hammoud—A. E. Khazback</i> : Výsledky relatívnej radiometrickej analýzy niektorých egyptských monazitov . . . . .	469
<i>Vladimír Hanzel—Tomáš Repka</i> : Hydrogeologické pomery okolia Vyšných Ružbách . . . . .	20
<i>Philip Haskel</i> : Modelovanie úpravnických procesov použitých tenzorov . . . . .	40
<i>Jozef Hettler—Petr Rajlich</i> : Zpracování semikvantitatívnych dat trendovou analýzou . . . . .	357
<i>Miroslav Hucl—František Hanák—Petr Vašek</i> : Studium feromagnetické frakce hornin pomocí Mössbauerova efektu . . . . .	463
<i>Rudolf Jiříček</i> : Vztah mezi tektonikou a palogeografi v neogénu Karpatských pánví . . . . .	135
<i>Anna Kotuljaková—Ján Šalát—Geza M. Timčák</i> : Použitie samočinných počítačov v petrochemickej praxi . . . . .	439
<i>Jiří Králík—Zdeněk Weiss</i> : Použití matematických modelů při určování strukturních parametrů minerálů . . . . .	367
<i>Hanuš Landsperský—Vladimír Topinka</i> : Určení distribuční křivky kulových útvarů z údajů přímkové a plošné analýzy . . . . .	423
<i>Miroslav Lorenc</i> : Formální identifikace obrazových údajů — možnosti aplikace v geo-vědách . . . . .	249
<i>Michal Lukaj</i> : Možnosti hydrogeologickej klasifikácie ložísk nerastných surovín. . . . .	29
<i>Ivan Matula</i> : Poznatky z aplikácie biochemickej metódy vyhľadávania ložísk v Spišskom-gemerskom rudohorí . . . . .	21
<i>Miroslav Miler</i> : Holografie a její užití v geo-vědách. . . . .	477
<i>Zdeněk Ministr</i> : Hodnocení rovinné a prostorové struktury — aplikace v geo-vědách . . . . .	381
<i>Václav Němec</i> : Mezivědní základna výpočtů zásob nerostných surovín . . . . .	449
<i>Juraj Orvan</i> : Hydrogeologické pomery Rimavskej kotliny . . . . .	271
<i>Ivan Pagáč</i> : Zóny vyklíňovania a akumulácie ropy a plynu vo Viedenskej panve . . . . .	174
<i>Stanislav Polák—Eudovít Kucharič</i> : Transverzálna zóna polarizovateľných geologických objektov v Považskom Inovci a jej ložisková perspektíva . . . . .	457
<i>Ján Šajgalík—Igor Modlitba</i> : Vplyv prostredia vzniku sedimentu na niektoré fyzikálno-chemickej praxi . . . . .	

mické vlastnosti spráši . . . . .	9
<i>Imrich Varga</i> : Minerálne asociácie regionálnej metamorfózy a zonálnosť v Spišsko-gemerskom rudohorí . . . . .	115
<i>Jan Vítek</i> : Hodnocení disperzity práškových minerálných látok na Coulterové počítači častic s vyhodnotením výsledků na samočinném počítači . . . . .	495
<i>Jozef Zlocha</i> : Niklonosné produkty zvetrávania na ultrabázickom telese pri Hodkovciach na východnom Slovensku . . . . .	247

#### SPRÁVY

<i>Ivan Horváth—Ivan Novák—Ludmila Nováková</i> : Možnosti využitia minerálu fire-clay ako suroviny na výrobu bieliacej hlinky . . . . .	69
<i>Derek William Humphries</i> : Meranie zrnitosti distribúcie a aplikácie Humphriesovho mikrometrického okuláru . . . . .	545
<i>Shizuo Kimoto</i> : Riadkovací elektrónový mikroskop ako systém pre obrazovú analýzu . . . . .	525
<i>Ivan Mažula—Pavol Grecula</i> : Kasiteritová mineralizácia v gemeridnej žule medzi Zlatou Idkou a Popročom . . . . .	65
<i>Anton Mihálik</i> : Výskyt neskevohinitu a hydromagnezitu v pôdach intoxikovaných Mg-exhalátmi . . . . .	287
<i>Oto Miko</i> : Geologická stavba SZ časti Ladožského jazera (Baltický štít) . . . . .	73
<i>Ján Popreňák—Pavol Grecula—Ján Mihalov</i> : K problému stavby a vývoja žíl v Rudňanoch . . . . .	279
<i>Vendelín Radzo</i> : Chromatografické a spektrofotometrické štúdium ílových minerálov . . . . .	75
<i>Dieter Schünemann</i> : Možnosti použitia najnovších energetických rtg spektrometrov . . . . .	573
<i>Gejza M. Timčák</i> : Nové analytické prístroje . . . . .	515
<i>Gejza M. Timčák—Zdeněk Kotrba</i> : Rozbor niektorých prevádzkových vlastností prístrojov typu mikrosondy s osobitným zreteľom na kvantitatívnu analýzu nerastov . . . . .	551
<i>Milan Tréger</i> : Výskyt uránonosných fosfátov v Spišsko-gemerskom rudohorí . . . . .	61
<i>Lubomír Zbořil—Július Májovský—Mária Paulovičová—Viktor Valtr</i> : Príspevok geofyziky k vyhľadávaniu hydrogeologických štruktúr v oblasti stredoslovenských neovulkanitov . . . . .	291

#### REFERÁTY — DISKUSIE — KONFERENCIE — KRONIKA

<i>Libuše Češková</i> : Vztah zrudnění k magmatizmu a tektonice . . . . .	297
<i>Pavol Grecula</i> : Klasifikácia tektonických štýlov gemeríd . . . . .	95
<i>Dušan Hovorka</i> : Ešte raz o klasifikácii erupčných hornín . . . . .	309
<i>D. W. Humphries</i> : Vplyv práce H. C. Sorbyho na vývoj geologických, mineralogických a technologických odborov . . . . .	593
<i>Ján Ilavský</i> : Vztah medzi geochemickými a metalogenetickými provinciami . . . . .	87
<i>Jaroslav Mazúrek</i> : Juraj Teschler . . . . .	101
<i>G. M. Timčák</i> : Prehľad prístrojovej techniky pre stereologické merania pri výskume minerálov . . . . .	577

#### INFORMÁCIE

<i>Rudolf Demovič</i> : Automatická analýza makrozložiek silikátových hornín pomocou röntgen fluorescenčného kvantometra ARL 72 000 . . . . .	31
<i>G. M. Timčák</i> : Stereológia, problematika a jej význam. Automatické metódy v aplikovanej mineralógii a metalografii . . . . .	601
<i>M. P. Jones</i> : Nové automatické prístroje a metodiky v aplikovanej mineralógii, ich praktický význam v technologických odboroch . . . . .	605

#### RECENZIE

<i>R. A. Berner</i> : Principles of chemical sedimentology (B. Kříbek) . . . . .	245
<i>P. Cloud</i> : Adventures in Earth History (M. Kužvart) . . . . .	311
<i>N. L. Dobrecov—V. S. Sobolev—V. V. Chlestov</i> : Faciji regionalno metamorfizma umerenych davlenij (D. Hovorka) . . . . .	72
<i>V. H. Heywood</i> : Scanning Electron Microscopy. Systematic and Evolutionary Applications (E. Planderovp) . . . . .	85
<i>W. Lieber</i> : Der Mineraliensammler (T. Krufá) . . . . .	8
<i>W. Lieber</i> : Kristalle unter der Lupe (T. Krufá) . . . . .	74
<i>H. Pélassonnier</i> : Les dimensions des gisements de cuivre du monde (Ján Ilavský) . . . . .	27
<i>R. Rost</i> : Vltaviny a tektity (J. Koutek) . . . . .	290
<i>P. J. Willie</i> : The Dynamic Earth (Z. Pouba) . . . . .	296
<i>H. Wisscher</i> : The permian and triassic of the Kingscourt outlier Ireland (E. Planderová) . . . . .	



# CONTENTS MINERALIA SLOVACA

volumen V — 1973

## CONTENTS

### ORIGINAL PAPERS

<i>G. Barbery</i> : Stereology of mineral grains . . . . .	345
<i>M. Benešová</i> : The influence of experimental conditions during thermal analysis by derivatograph on the possibility of the evaluation of derivatograph on of multicomponent mixtures . . . . .	325
<i>K. Bílek</i> : Novyje svedenijstrojeniji gazovovo mestoroždenija Suchograd-Gajary (Neue Erkenntnisse über der Aufbau Erdgaslagerstätte Suchograd-Gajary) . . . . .	175
<i>N. Z. Bishay</i> : Hydrogeochemical Characteristic of Brines in the Western Coast of the Gulf of Suez . . . . .	43
<i>J. Bystrický</i> : On the Stratigraphy and Tectonic Appurtenance of Limestones of the Vajarská Deposit (Malé Karpaty Mts) . . . . .	1
<i>I. Cornides</i> : Application of spark source mass spectrography for high sensitivity servey analysis of minerals and rocks. . . . .	489
<i>I. Cornides—A. Kecskés</i> : Some Results of $^{13}\text{C}$ and $^{18}\text{O}$ Investigations in the Carpathian Basin . . . . .	321
<i>E. Csitneki</i> : A macrostereologic ore reserve calculation method using data obtained from vertical geological section across the centre of the body . . . . .	351
<i>V. Čermák</i> : Thermal conductivity of rocks, its measurement and role in heat flow investigation . . . . .	507
<i>I. Čillik</i> : Nekotoryje voprosy izučeniya pervičnyh geochimičeskich polej pri geochimičeskich poiskach rud (Some questions of primary geochemical fields in geochemical prospection of ores) . . . . .	189
<i>I. Dienes</i> : Picture processing methods in fault detection . . . . .	339
<i>E. Drnzik—L. Drnziková—K. Mandáková</i> : Geologičeskije predposylki, kriteriji i perspektivy poiskov Sn-W-Mo orudnenija v Spišsko-gemerskich rudnych gorach. (Geological estimations, criteria and perspectives of Sn-W-Mo mineralization prospection in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts) . . . . .	157
<i>P. Grečula</i> : Tektonofaciji a tektonodeformaciji paleozoja gemeid. (Tectofacies and tectodeformations of the Gemicride Paleozoic) . . . . .	105
<i>P. Grečula</i> : The homeland of the Gemicric and its metallogenesis . . . . .	221
<i>N. S. Hammoud—A. E. Khazback</i> : Relative radiometric assay of Egyptian beach monazite. . . . .	469
<i>V. Hanzel—T. Repka</i> : Podzemnyje vody okresnostej Vyšné Ružbachy. (Hydrogeochemical conditions of the Vyšné Ružbachy) . . . . .	205
<i>P. Haskel</i> : The modelling of mineral processes — a tensor a approach . . . . .	401
<i>J. Hettler—P. Rajlich</i> : Semiquantitative geochemical data treatment using trend analysis methods . . . . .	357
<i>M. Hucl—F. Hanák—P. Vašek</i> : The analysis of ferromagnetic fraction of rocks using the Mössbauer effect . . . . .	463
<i>R. Jiříček</i> : Sootnošenije meždu tektonikoj i paleogeografijej neogena karpatskich bassejnov. (Beziehungen zwischen Tektonik und Paläographie in dem Neogen der karpatischen Becken) . . . . .	135
<i>A. Kotulajková—J. Šalát—G. M. Timčák</i> : On computer applications in petrochemistry . . . . .	439
<i>J. Králík—Z. Weiss</i> : Mathematical models for the determination of structural parameters of minerals . . . . .	367
<i>H. Landsperský—V. Topinka</i> : The determination of size distribution of spherical populations on the basis of lineal and planar analysis . . . . .	423
<i>M. Lorenc</i> : Formal identification of images . . . . .	429
<i>M. Lukaj</i> : Proposal of hydrogeochemical — mining classification of raw material mineral deposits . . . . .	29

<i>I. Matula</i> : Experience from application of biochemistry in metallometric prospection in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts . . . . .	21
<i>M. Miler</i> : Holography and its possible applications in geo sciences . . . . .	477
<i>Z. Ministr</i> : Methods of 2 and 3 dimensional structural evaluation . . . . .	381
<i>V. Němec</i> : An interscientific basis for computing ore reserves . . . . .	449
<i>J. Orvan</i> : Hydrogeological research of the Rimavská kotlina. . . . .	271
<i>I. Pagáč</i> : Zony vyklinivanija i nefte-gazonakoplenija v Venskom bassejne . . . . .	165
<i>S. Polák—L. Kucharič</i> : Transverzal zone of geological objects in the Považský Inovec Mts and its perspective of deposits . . . . .	257
<i>J. Šajgalik—I. Modlitba</i> : Influence of the Environment of sediment Origin on Some Physical „Mechanical Properties of Loess“ . . . . .	9
<i>I. Varga</i> : Minerálnyje asociacii regionalno metamorfizma i ich zonalnosť v Spišsko-gemerskom rudogorii . . . . .	115
<i>J. Vitek</i> : Assessment of the dispersity of powdered minerals on the Coulter Counter . . . . .	495
<i>J. Zlocha</i> : Nickel-bearing products of an ultrabasic body near Hodkovce in Eastern Slovakia . . . . .	247

## REPORTS

<i>I. Horváth—I. Novák—L. Nováková</i> : Utilization Possibilities of the „Fire-clay“ Mineral as a Raw Material for Bleaching Earth Production . . . . .	69
<i>D. W. Humphries</i> : Size distribution measurement and the Humphries' micrometer eyepiece . . . . .	545
<i>S. Kimoto</i> : The scanning microscope as a system . . . . .	525
<i>I. Matula—P. Grecula</i> : Cassiterite mineralization in gemicide granite between Zlatá Idka and Poproč (Eastern Slovakia) . . . . .	65
<i>A. Mihálik</i> : L'occurrence de nesquehonit et de hydromagnésium dans les sols intoxiqués d'exhalaisons de magnésium . . . . .	287
<i>O. Miško</i> : The geological structure of the NW part of lake Ladoga (USSR) . . . . .	
<i>J. Popreňák—P. Grecula—J. Mihalov</i> : To the problem of structure and development of veins in Rudňany (Spiš-Gemer Ore Mountains) . . . . .	277
<i>V. Radzo</i> : Chromatographic and Spectrophotometric Studies of Clay Minerals . . . . .	75
<i>D. Schünemann</i> : Th e <sub>2</sub> energy dispersive X-ray spectrometer — characterization of a state-of-the-art system . . . . .	573
<i>G. M. Timčák</i> : Instrumental techniques . . . . .	315
<i>G. M. Timčák—Z. Kotrba</i> : The applicability of microprobe type instruments to quantitative mineral analysis . . . . .	551
<i>M. Tréger</i> : Occurrences of uranium-bearing phosphates in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts . . . . .	61
<i>L. Žbořil—J. Májovský—M. Paulovičová—V. Valtr</i> : Contribution of geophysics to search for hydrogeological structure in the neovolcanic region of central Slovakia . . . . .	291

## DISCUSSION — CONFERENCES — CHRONICLE

<i>L. Čížková</i> : The relation of mineralization to magmatism and tectonics . . . . .	297
<i>P. Grecula</i> : A classification of the tectonic structure of the Gemericides . . . . .	95
<i>D. Hovorka</i> : Another note and the classification of empire rocks . . . . .	309
<i>D. W. Humphries</i> : The contribution of Henry Clifton Sarby (1826—1908) to mineral science and technology . . . . .	593
<i>J. Hlavský</i> : Relations between geochemical and metallogenetical provinces . . . . .	87
<i>M. P. Jones</i> : New methods and automatic instruments in applied mineralogy . . . . .	581
<i>J. Mazúrek</i> : In memoriam George Teschler . . . . .	101
<i>M. Timčák</i> : A review of instruments for stereological measurements in mineral research . . . . .	585

## INFORMATIONS

<i>JR. Demovič</i> : Automatic survey analysis of rocks of the AKL Quantimet 72 000 . . . . .	313
<i>M. Timčák</i> : Stereology and its applications. Automatic methods in applied mineralogy and metallography . . . . .	60

MINERALIA SLOVACA, roč. 5, č. 4 (20)

Vydavateľ a nakladateľ: Geologický prieskum, n. p., Spišská Nová Ves

Redakcia: Stará Spišská cesta, pošt. pr. A-21, 040 51 Košice 1

Vytlačili Východoslovenské tlačiarne Košice v marci 1974, AH 17,42 VH 18,75. Rukopis odovzdaný do tlačiarne vo februári 1973

Cena jedného čísla: pre organizácie 30 Kčs, pre členov Slovenskej geologickej spoločnosti 10 Kčs, pre ostatné fyzické osoby 15 Kčs. Ročne sa vydávajú 4 čísla.

Objednávky adresujte redakcii časopisu.

Subscriptions and correspondence concerning advertisements should be sent to SLOVART Ltd., Leningradská 11, 896 26 Bratislava.

The Mineralia Slovaca is also available on an exchange basis. For details please write to the Editor, Mineralia Slovaca, P.O. Box A-21, 040 51 Košice 1., Czechoslovakia



tions on the basis of lineal and planar analysis . . . . .	423
<i>Miroslav Lorenc</i> : Formální identifikace obrazových údajů — možnosti aplikace v geo-vědách — Formal identification of images . . . . .	459
<i>Anna Kotuljaková—Ján Šalát—Gejza M. Timčák</i> : Použitie samočinných počítačov v petrochemickej praxi — On computer applications in petrochemistry . . . . .	439
<i>Václav Němec</i> : Mezivědní základna výpočtů zásob nerostných surovin — An interscientific basis for computing ore reserves . . . . .	449
<i>Miroslav Hucl—František Hanák—Petr Vašek</i> : Studium feromagnetické frakce hornin pomocí Mössbauerova efektu — The analysis of ferromagnetic fraction of rocks using the Mössbauer effect . . . . .	463
<i>N. S. Hammoud—A. E. Khazback</i> : Výsledky relativnej radiometrickej analýzy niektorých egyptských monazitov — Relative radiometric assay of Egyptian beach monazite . . . . .	469
<i>Miroslav Miler</i> : Holografie a její užití v geo-vědách — Holography and its possible applications in geo-sciences . . . . .	477
<i>István Cornides</i> : Použitie hmotovej spektrografie pre presnú analýzu minerálov a hornín — Application of spark source mass spectrography for high sensitivity survey analysis of minerals and rocks . . . . .	489
<i>Ján Vitek</i> : Hodnocení disperzity práškových minerálních látek na Coulterově počítači částic s vyhodnocením výsledků na samočinném počítači—Assessment of the dispersity of powdered minerals on the Coulter Counter . . . . .	495
<i>Vladimír Čermák</i> : Tepelná vodivost hornin, možnosti jej merania a úloha pri sledovaní tepelného toku — Thermal conductivity of rocks, its measurement and role in heat flow investigation . . . . .	507

## SPRÁVY — REPORTS

<i>Gejza M. Timčák</i> : Nové analytické prístroje — New instruments . . . . .	515
<i>Shizuo Kimoto</i> : Riadkovací elektrónový mikroskop ako systém pre obrazovú analýzu — The scanning electron microscope as a system . . . . .	525
<i>Derek William Humphries</i> : Meranie zrnitosti distribúcie a aplikácie Humphriesovho mikrometrického okuláru — Size distribution measurement and the Humphries' micrometer eyepiece . . . . .	545
<i>Gejza M. Timčák—Zdeněk Kotrba</i> : Rozbor niektorých prevádzkových vlastností prístrojov typu mikrosondy s osobitným zreteľom na kvantitatívnu analýzu nerastov — The applicability of microprobe type instruments to quantitative mineral analysis . . . . .	551
<i>Dieter Schünemann</i> : Možnosti použitia najnovších energetických rrtg spektrometrov — The energy dispersive X-ray spectrometer — characterization of a state-of-the-art system . . . . .	573
<i>G. M. Timčák</i> : Prehľad a porovnanie prístrojov vhodných na stereologické meranie pri výskume nerastných surovín—A review of instruments for stereological measurements in mineral research . . . . .	577

## KRONIKA — CHRONICLE

Za Prof. RNDr. Jánom Šalátom — In memoriam Prof. Dr. Ján Šalát . . . . .	589
<i>D. W. Humphries</i> : The contribution of Henry Clifton Sorby (1826—1908) to mineral science and technology . . . . .	593

## INFORMÁCIE — INFORMATION

<i>G. M. Timčák</i> : Stereológia, problematika a jej význam. Automatické metódy v aplikovanej mineralógii a metalografii . . . . .	601
<i>M. P. Jones</i> : Nové automatické prístroje a metodiky v aplikovanej mineralógii, ich praktický význam v technologických odboroch . . . . .	605
OPRAVY . . . . .	608

VYDAVATEĽ:

SLOVENSKÁ  
GEOLOGICKÁ SPOLOČNOSŤ  
– BRATISLAVA

SLOVENSKÝ  
GEOLOGICKÝ ÚRAD  
– BRATISLAVA

INŽINIERSKOGEOLOGICKÝ  
A HYDROGEOLOGICKÝ  
PRIESKUM, N. P., ŽILINA

NAFTA, N. P., GBELY

GEOLOGICKÝ  
PRIESKUM, N. P.,  
SPIŠSKÁ NOVÁ VES

