

METODICKÝ NÁVOD PRO STANOVENÍ PŘÍTOMNOSTI AZBESTOVÝCH VLÁKEN V HORNINÁCH

Projekt TAČR SS01010257

Autoři:

Ing. Tomáš Daněk, Ph.D.

Ing. Leona Vavro, Ph.D.

Ing. Martin Vavro, Ph.D.

Ing. Vlastimil Kajzar, Ph.D.

Ing. Jarmila Drozdová, Ph.D.

Prof. Ing. Konstantin Raclavský, CSc.

Ing. Lukáš Kubina

Ústav geoniky AV ČR, v. v. i., Studentská 1768/9, 708 00 Ostrava – Poruba
Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 2172/15,
708 00 Ostrava – Poruba



Obsah

Základní cíle metodického postupu.....	4
1 Úvod – potřebnost a účel	4
2 Základní pojmy	5
3 Legislativní rámec problematiky azbestů	10
3.1 Azbest obecně.....	10
3.2 Analýza azbestu v horninách a kamenivu	11
4 Shrnutí technik využívaných pro analýzu NOA	12
4.1 Optická polarizační mikroskopie (OPM)	13
4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	14
4.3 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)	16
4.4 Doplnkové techniky	17
4.4.1 Optická polarizační mikroskopie na výbrusových preparátech	17
4.4.2 Infračervená (IR) spektroskopie	18
4.4.3 Ramanova spektroskopie.....	18
4.4.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)	19
4.4.5 Termické analýzy (DTA/TG/DTG/DSC).....	20
4.5 Metody rozlišení azbestových vláken od štěpných úlomků.....	21
5 Vlastní popis metodického postupu.....	26
5.1 Analýza optickou polarizační mikroskopií (OPM)	27
5.1.1 Přístroje a vybavení	27
5.1.2 Kontrola a seřízení OPM před jeho použitím.....	29
5.1.3 Pořadí analytických kroků.....	30
5.1.4 Počáteční prohlédnutí vzorku a odběr jednoho či více podvzorků	31
5.1.5 Manuální drcení.....	31
5.1.6 Příprava vzorku za účelem provedení OPM analýzy	31
5.1.7 Analýza OPM.....	32
5.1.8 Aplikace vzorku do vzorkovnic pro přípravu preparátu pro analýzu na elektronovém mikroskopu	35
5.2 Analýza TEM	35
5.2.1 Přístroje a vybavení	35
5.2.2 Kalibrace a nastavení.....	36

5.2.3	Příprava vzorků	37
5.2.4	Kvalitativní analýza TEM	38
5.3	Analýza SEM	39
5.3.1	Přístroje a vybavení	40
5.3.2	Kalibrace a nastavení.....	40
5.3.3	Příprava vzorků	40
5.3.4	Kvalitativní analýza SEM	41
5.4	Protokol o výsledcích analýzy.....	41
6	Požadavky na odbornou způsobilost subjektů provádějících analýzy	42
7	Novost a konkrétní přínosy metodického postupu.....	43
8	Popis uplatnění a potenciálních uživatelů metodického postupu	43
9	Použitá literatura	44
10	Seznam publikací předcházejících metodickému postupu	48

Základní cíle metodického postupu

Cílem tohoto dokumentu je implementovat poznatky získané z analýzy právních a normativních textů týkajících se studované problematiky a z testování rozsáhlého souboru hornin a kameniva na přítomnost azbestových vláken do uceleného praktického metodického postupu, který by měl poskytnout návod pro laboratoře provádějící analýzu hornin a kameniva.

Předkládaná metodika sumarizuje dosavadní stav poznání a navazuje na široký výčet zahraničních legislativních, normativních i výzkumných dokumentů pro analýzu azbestových vláken v horninách, přičemž nabízí ucelený a komplexní přehled možných variant pro laboratorní postupy. Ve své praktické části shrnuje přehled technického vybavení nutného k provádění zkoušek, nejlepší způsoby laboratorní praxe a řízení postupů pro udržení kvality a reprodukovatelnosti výsledků.

Metodický postup si neklade za cíl nařizovat jedinou metodu analýzy a dává laboratořím možnost výběru vhodného analytického postupu na základě uvedených doporučení a technických možností laboratoře. Stejně tak si metodický postup neklade za cíl stanovit bezpečnostní limity a kritéria pro působení azbestových vláken na člověka. Tento úkol přísluší orgánům zabývajícím se zdravím, hygienou a bezpečností práce.

Tento metodický postup je úzce propojen a navazuje na Metodický návod pro odběr vzorků pro stanovení přítomnosti azbestových vláken v horninách [1].

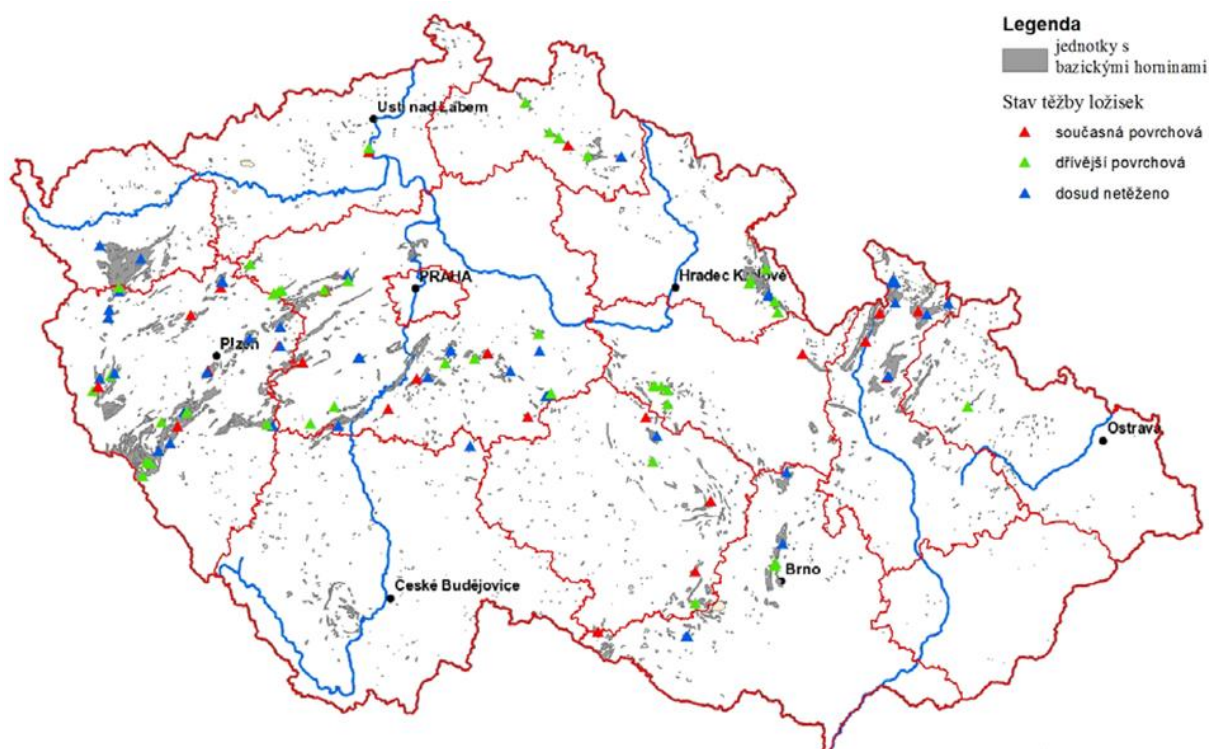
Metodický postup byl vypracován v souvislosti s řešením výzkumného projektu Technologické agentury České republiky ev. č. SS01010257 „Vývoj nástrojů pro minimalizaci rizik kontaminace ovzduší respirabilními azbestovými vlákny uvolňovanými lidskou činností z horninového prostředí“.

1 Úvod – potřeba a účel

Skupina tzv. azbestových minerálů, jejichž respirabilní vlákna jsou již delší dobu zařazena do kategorie prokázaných karcinogenů, představuje jednoznačné riziko pro lidské zdraví. Azbestiformní částice se, kromě stavebních materiálů a odpadů, mohou vyskytovat také v určitých typech hornin, při jejichž těžbě, úpravě a následném stavebním užití může docházet k uvolňování těchto vláken do okolního prostředí, k jejich transportu vzduchem a tím pádem negativnímu vlivu na zdraví osob. V případě hornin se jedná o tzv. přirozeně se vyskytující azbesty (angl. naturally occurring asbestos, NOA), které vznikají v horninách vhodného mineralogického a chemického složení přírodními geologickými pochody. Tím se horniny liší od stavebních výrobků, do kterých byly azbesty přidávány druhotně se zřejmým technologickým záměrem.

Azbestové minerály, ať už ve formě chryzotilu nebo tzv. amfibolového azbestu, mohou být nejčastěji vázány na vyvřelé nebo metamorfované horniny bazického (obsah SiO_2 mezi 52 až 44 %) a ultrabazického (obsah SiO_2 méně než 44 %) chemismu. Z petrografického hlediska jsou tyto horniny v podmínkách České republiky nejčastěji reprezentovány spility, zelenými břidlicemi, amfibolity a serpentinity (hadci). Geologická tělesa hornin s možným obsahem azbestu jsou soustředěna především ve středních, západních a jižních Čechách, na západní a jižní Moravě a v podhůří Krkonoš, Orlických hor a Jeseníků (Obr. 1). V těchto horninách je v současnosti situováno zhruba 25 činných lomů, těžících a vyrábějících drcené kamenivo pro stavební účely,

což představuje přibližně 10 % z počtu všech momentálně činných lomů na stavební kámen v celé České republice [2].



Obr. 1 Mapové schéma geologických jednotek, obsahujících bazické a ultrabazické horniny s potenciálním obsahem azbestu a pozicí výhradních i nevýhradních ložisek stavebního kamene (převzato z [3]).

Oproti některým zemím, kde je tato otázka již delší dobu řešena, v České republice doposud neexistuje nejen jednoznačná právní, ale ani metodická podpora, zabývající se problematikou analýzy a vyhodnocení přítomnosti NOA ve skalních horninách a v drceném kamenivu, které je z těchto hornin vyráběno a používáno pro stavební účely. V literatuře je popisováno a v laboratorní praxi používáno několik různých analytických metod, které lze aplikovat pro studium NOA. Tyto metody se však navzájem odlišují, mimo jiné, svojí fyzikální povahou, rozlišovací schopností a možností získání doprovodných informací, například o chemismu studovaného objektu. Proto je rovněž jejich vypovídací schopnost různá a často nesouměřitelná.

Předkládaný metodický postup se snaží reagovat na výše popsanou situaci a na základě shrnutí současného stavu poznání a detailního zhodnocení předností a nedostatků běžných i méně často používaných metod studia NOA prezentuje vhodný metodický postup přípravy a analýzy horninových vzorků pro účely stanovení přítomnosti přirozeně se vyskytujících azbestových vláken.

2 Základní pojmy

Definice pojmů týkajících se minerálních částic, jimž se věnuje tento metodický návod, jsou pojímány v různých textech odlišně v závislosti na kontextu, což může vést k nejasnostem nebo chybným interpretacím. „Azbestová“ terminologie tedy není používána jednotně a liší se podle

oborů, kterých se problém týká (mineralogie, geologie, epidemiologie, toxikologie, pracovní lékařství). Některé termíny jsou založeny na morfologických kritériích, zatímco jiné se týkají původu a geneze minerálních částic. Tato terminologická variabilita je zdrojem obtíží při interpretaci a srovnávání výsledků studií týkajících se štěpných fragmentů nebo azbestu obecně.

Z uvedeného důvodu, aby nedošlo k nesprávnému výkladu některého z pojmů, budou v následujícím textu představeny různé pohledy na definice termínů a tam, kde to bude nezbytné, bude uvedena definice pojmu používaná v následujícím textu:

Azbest

Azbest je obchodní termín, který popisuje šest přírodních minerálů, hydratovaných silikátů, pro které je typická schopnost oddělovat se do dlouhých a velmi tenkých, více či méně ohebných vláken. Z mineralogického hlediska se azbesty vyskytují ve dvou minerálních skupinách: serpentiny a amfiboly. Značný zmatek do terminologie spojené s azbesty vnáší skutečnost, že se některé silikáty mohou vyskytovat jak ve formě azbestové, tak ve formě neazbestové. Níže uvedená Tabulka 1 uvádí seznam šesti azbestiformních silikátových minerálů legislativně stanovených jako azbest a jejich neazbestiformních mineralogických ekvivalentů, na které se tedy azbestové předpisy nevztahují, i s jejich chemickým složením a čísly CAS. Registrační číslo CAS je mezinárodně uznávaný číselný kód, který byl chemickým látkám přidělen organizací US Chemical Abstract Service, a který umožňuje jednoznačnou identifikaci příslušné látky.

V rámci skupiny amfibolů neexistují odlišné názvy pro azbestiformní a neazbestiformní formy tremolitu, aktinolitu a antofylitu, a proto se v řadě textů k názvu minerálu přidává termín azbest nebo azbestiformní. Azbestiformní minerál a jeho neazbestiformní protějšek mají v takovém případě stejné chemické složení, ale výrazně se liší habitem, který je pro azbestiformní minerály „jednorozměrný“ a pro neazbestiformní minerály „trojrozměrný“. To, co azbestiformní minerály odlišuje od jejich neazbestiformních ekvivalentů, je jejich vláknitý charakter. Z tohoto důvodu je naprosto nezbytné mít jednoznačnou definici termínu vlákno (vláknitý minerál). V dalším textu je termín azbest chápán ekvivalentně k níže popsanému termínu *azbestové vlákno*.

Tabulka 1 Azbestové minerály a jejich neazbestové protějšky: chemické složení a číslo CAS.

Azbestové formy (CAS)	Chemické složení	Neazbestové formy (CAS)
Skupina serpentinu		
Chryzotil (12001-29-5)	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Antigorit (12135-86-3)
		Lizardit (12161-84-1)
Skupina amfibolů		
Aktinolitový azbest (77536-66-4)	$Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Aktinolit (13768-00-8)
Antofylitový azbest (77536-67-5)	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$	Antofylit (17068-78-9)
Tremolitový azbest (77536-68-6)	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Tremolit (14567-73-8)
Amosit (12172-73-5)	$Fe^{2+}_7Si_8O_{22}(OH)_2$	Grunerit (14567-61-4)
Krokydolit (12001-28-4)	$Na_2(Fe^{2+},Mg)_3Fe^{3+}_2Si_8O_{22}(OH)_2$	Riebeckit (17787-87-0)

Vlákno

Podobně jako azbesty nemá ani termín vlákno jednu všeobecně uznávanou definici a můžeme se setkat s řadou dosti odlišných způsobů chápání tohoto termínu. Kritériem, na kterém se shodují všechny definice, je fakt, že se jedná o protaženou částici, která má rovnoběžné okraje. Většina definic se pak shoduje na tom, že poměr délky vůči průměru takovýchto částic je větší než 3. Tato hranice je v podstatě založena na konsensu stanoveném odborníky z oblasti hygieny. Vedle toho však existuje řada definic, které posouvají hranici charakterizující poměr stran vlákna na 5 [4-6] nebo dokonce 10 [7].

WHO (Světová zdravotnická organizace) definuje vlákno pro účely měření koncentrace počtu vláken ve vzduchu pomocí optické mikroskopie s fázovým kontrastem (PCM), jako jakoukoli pevnou částici, přírodní či umělou, která je podlouhlá, s rovnoběžnými okraji, mající průměr menší než 3 μm , délku větší než 5 μm a poměr stran větší než 3 [8].

Žádný dokument nestanoví rozměrová kritéria, která je třeba vzít v úvahu při kvalifikaci přítomnosti azbestových vláken v materiálech.

Termín vlákno v následujícím textu odpovídá tvarovým a rozměrovým charakteristikám uvedeným u termínu *azbestové vlákno*.

Azbestiformní

Termín azbestiformní popisuje habitus, který vzniká při přirozené jednorozměrné krystalizaci minerálních vláken majících vláknitý vzhled (dlouhá a nitkovitá vlákna). Tato morfologie dává minerálu zvláštní vlastnosti včetně vysokého poměru stran a v některých případech i zvýšených mechanických vlastností (včetně pevnosti, pružnosti a trvanlivosti). Tato vlákna se obvykle vyskytují ve shlucích nebo svazcích, které se mohou snadno oddělovat do menší vláken označovaných jako fibrily. Tento efekt je základem termínu „polyfilamentózní“, která popisuje nejdůležitější vlastnosti azbestu [9]. Termín azbestiformní nebyl doposud definován pro legislativní účely.

Agentura pro ochranu životního prostředí Spojených států (US EPA) doporučila v roce 1993 definici morfologie azbestiformního minerálu takto [10]:

„Minerál, podobný azbestu, to znamená, že krystalizuje s habitem odpovídajícím azbestu. Některé azbestiformní minerály mohou postrádat vlastnosti, které dávají azbestu jeho komerční hodnotu, jako je délka vlákna a vysoká pevnost v tahu. V optické mikroskopii je azbestiformní morfologie obvykle rozpoznána podle následujících charakteristik:

- 1) *Poměr stran (délka/průměr) se pohybuje od 20:1 do 100:1 (nebo vyšší u vláken delších než 5 μm). Poměr stran musí být určen pro jednotlivá vlákna, nikoli pro jejich svazky;*
- 2) *Velmi jemné fibrily (průměr menší než 0,5 μm);*
- 3) *Dvě nebo více z následujících vlastností:*
 - *Paralelní vlákna seskupená do svazků;*
 - *Svazky vláken s roztrženými konci;*
 - *Propletené masy individuálních vláken;*
 - *Zvlněná vlákna“.*

Tuto definici používá také australská norma AS 4964-2004 [11] pro identifikaci azbestu v materiálech a organizace Health and Safety Executive (HSE) ve Spojeném království [12].

Neazbestiformní

Termín neazbestiformní se vztahuje na jakýkoli minerál, který není azbestiformní. Neazbestiformní minerální odrůdy nekystalizují jednorozměrně do dlouhých vláken, ale spíše dvou- nebo trojrozměrným způsobem. Při působení tlaku na neazbestiformní minerály se mohou v závislosti na typu štěpnosti rozpadat na menší částice. V případě amfibolů jsou vznikající úlomky více či méně protáhlé a pravidelné, neboť jejich plochy odlučnosti jsou podmíněny dokonalou štěpností amfibolů.

Rozlišení mezi azbestiformními a neazbestiformními může být obtížné, neboť bylo prokázáno, že trojrozměrné krystaly se mohou dělit na velmi jemná vlákna, která nakonec mají morfologické vlastnosti azbestiformních vláken [13].

Štěpné úlomky

Štěpné úlomky jsou minerální částice vzniklé fragmentací neazbestiformních minerálů (přírozenou nebo antropogenní cestou, vlivem mechanického namáhání). Štěpný úlomek z neazbestiformního amfibolového minerálu má stejné chemické složení jako jeho azbestiformní protějšek, pokud existuje. Obecně se štěpné úlomky odlišují od azbestových vláken kratší délkou, větší šířkou, méně pravidelnými okraji a zakončeními, zatímco šířka azbestových vláken je relativně konstantní bez ohledu na délku [14].

Azbestové vlákno (azbestiformní částice)

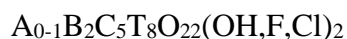
Vlákno, které lze podle jeho chemického složení přiřadit k některému ze šesti vybraných silikátových minerálů – aktinolitu (CAS č. 77536-66-4), tremolitu (CAS č. 77536-68-6), amositu (CAS č. 12172-73-5), krokydolitu (CAS č. 12001-28-4), antofylitu (CAS č. 77536-67-5) a/nebo chryzotilu (CAS č. 12001-29-5) [15, 16], a které zároveň vykazuje následující tvarové parametry: délka větší než 5 μm , průměr menší než 3 μm a poměr délky k průměru větší než 3:1 [8, 16, 17]. Z hlediska svého původu, vnitřní struktury a chemického složení patří azbestová vlákna k přírodním, anorganickým, minerálním vláknům, svými rozměry odpovídají respirabilním vláknům, tj. zdravotně rizikovým vláknům, které pronikají do části dýchacích cest, kde není řasinkový epitel a do plicních sklípků.

Přírozně se vyskytující azbesty

Azbestová vlákna, která se vyskytují v určitých typech hornin a produktech jejich zvětrávání včetně půd jako důsledek geologických procesů (dále označovány též jako NOA z angl. naturally occurring asbestos).

Amfiboly

Skupina horninotvorných Fe-Mg silikátových minerálů ze skupiny inosilikátů s podobným krystalovým uspořádáním a základním chemickým vzorcem:



kde: A = K, Na;

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

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

T = Si, Al, Cr, Fe^{3+} , Ti.

Disperzní barvení (DS)

Optický jev, ke kterému dochází, je-li průhledný předmět obklopen prostředím s výrazně vyšší optickou disperzi, avšak shodným indexem lomu.

Elektronová difrakce (ED)

Technika používaná v elektronové mikroskopii, která se využívá pro zkoumání krystalové struktury vzorku.

Energiově disperzní spektrometrie (EDS)

Metoda měření energií a intenzit rentgenového záření pomocí polovodičového detektoru a vícekanálového analyzátorového systému.

Hornina

Látkově a stavebně nehomogenní (heterogenní) přírodnina tvořící zemskou kůru, jejíž chemické a mineralogické složení je proměnlivé, a tudíž se nedá vyjádřit přesně definovaným chemickým vzorcem. Na základě způsobu vzniku lze horniny rozdělit do tří základních skupin: vyvěřelé (magmatické), usazené (sedimentární) a přeměněné (metamorfované).

Kamenivo

Zrnitý (sypaný) anorganický materiál přírodního nebo umělého původu s velikostí zrna do 125 mm, který je určen pro stavební účely. Podle původu se přírodní kamenivo rozděluje na těžené, které je těženo z vody nebo suchým způsobem přímo z lomové stěny a drcené, vznikající drcením větších kusů horniny. Podle velikosti zrna se kamenivo dělí na drobné (o velikosti zrna do 4 mm) a hrubé (s velikostí zrna 4 až 125 mm). U drobného kameniva je dále možno vyčlenit filer (kamennou moučku), což je kamenivo s vysokým obsahem jemných částic pod 0,063 mm.

Laboratorní vzorek

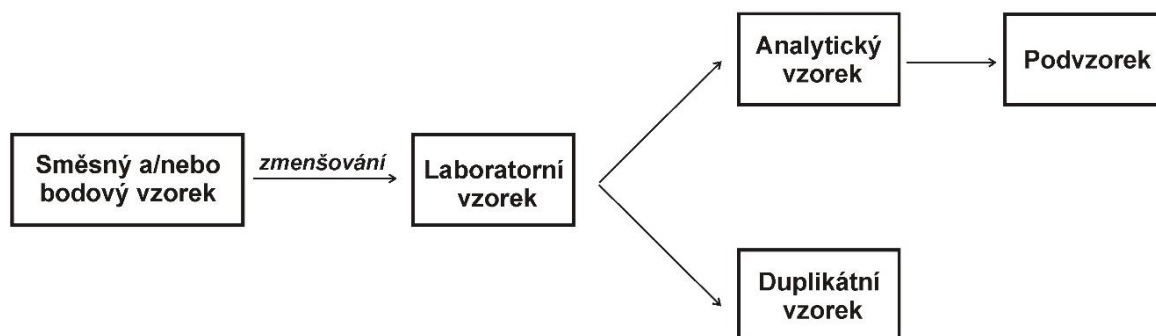
Vzorek zmenšený ze směsného nebo bodového vzorku tak, aby byl použitelný pro laboratorní analýzu a pro archivaci.

Analytický vzorek

Vzorek připravený z laboratorního vzorku a určený pro analýzu přítomnosti azbestových vláken.

Podvzorek

Reprezentativní množství materiálu odebraného z analytického vzorku pro účely dílčích kroků laboratorní analýzy (Obr. 2).



Obr. 2 Obecné schéma procesu vzorkování hornin a kameniva pro účely stanovení přítomnosti azbestových vláken [1] rozšířené o odběr podvzorku, sloužícího pro jednotlivé dílčí postupy laboratorní analýzy.

3 Legislativní rámec problematiky azbestů

3.1 Azbest obecně

Vzhledem k výsledkům řady studií prokazujících negativní vliv azbestu na lidské zdraví došlo na počátku 80. let 20. století k výraznému omezení používání azbestů na celoevropské úrovni. V roce 1983 byla schválena směrnice Rady evropského společenství 477.EEC/1983 [18] na ochranu zaměstnanců proti riziku azbestu, která zakazovala některé formy aplikace azbestů a kterou byly nastaveny limity pro expozici azbestu. Souběžně bylo omezeno obchodování s krokydolitovým azbestem (směrnice Rady ES 478.EEC/1983) [19], a toto omezení bylo v roce 1985 (610.EEC/1985) [20] a 1991 (659.EEC/1991) [21] rozšířeno i na ostatní amfibolové azbesty. V roce 1991 snížila nová Směrnice rady Evropského společenství 382.EEC/1991 [22] maximální hladiny expozice na 0,6 f/ml (vláken/ml) pro chryzotil a 0,3 f/ml pro všechny ostatní formy azbestu. Tento limit naposledy upravila směrnice 2003/18/ES [23], která vyžaduje, aby expozice pracovníků byla vždy nižší než 0,1 vláknů/ml, a to bez ohledu na typ azbestu. V roce 1999 vyšla směrnice Evropské komise 77.EEC/1999 [24] o postupném odstranění veškerého využití azbestu a zákazu všech jeho typů, která vstoupila plně v platnost dne 1. ledna 2005. Zákaz těžby azbestu a výroby a zpracování výrobků obsahujících azbest vstoupil v platnost v dubnu roku 2006 [23].

Na tuto situaci postupně reagovala také československá a česká legislativa. Již v roce 1985 byl směrnicí Ministerstva zdravotnictví ČSR – hlavního hygienika ČSR [25] zařazen azbest mezi prokázané karcinogeny. Počínaje rokem 1997 pak nebyla povolována výroba azbestových materiálů, avšak jejich používání ve stávajících objektech pokračuje do současnosti. Podrobný výčet tuzemských právních předpisů, dotýkajících se problematiky azbestu je uveden v [1].

V případě hornin a drceného kameniva s obsahem tzv. přirozeně se vyskytujících azbestů (NOA) neexistuje ani na evropské, ani na české úrovni žádný legislativní dokument, který by jejich stavební či jiné technické použití zakazoval. V této oblasti je zásadním dokumentem směrnice Rady 76/769/EHS [26], která byla následně přejata do nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (REACH) [27]. V nařízení REACH je mimo určeného omezení použití a vyjmenování nebezpečných látek stanovena omezující podmínka, která zakazuje uvádět na trh a používat výrobky s azbestovými

vlákný, pokud byly do výrobku záměrně přidány. Toto však není případ hornin ani kameniva, pro které tak uvedené omezení neplatí [28].

3.2 Analýza azbestu v horninách a kamenivu

Problematicke přirozeně se vyskytujících azbestů je v zahraničí věnována pozornost již přibližně 20 let, přesto prozatím ve většině států neexistuje jednotná právní norma, která by jednoznačně definovala způsoby odběru a analýzy hornin a kameniva s potenciálním obsahem azbestu. NOA jsou v takovýchto případech testovány podle obecných postupů pro analýzu azbestů v masivních materiálech a ve vzduchu. Vzhledem ke specifickým NOA však došlo v některých zemích k vypracování komplexních studií zabývajících se touto problematikou a k vypracování navazujících regulačních dokumentů alespoň nižší úrovně.

Ve Francii byla od roku 2010 sledována přítomnost azbestu v asfaltových obalovaných směsích, protože do nich byla až do začátku 90. let úmyslně přidávána chryzotilová vlákna pro zlepšení vlastností pojiva. Během roku 2013 byla při takovýchto rutinních analýzách prováděných laboratořemi specializovanými na detekci azbestu odhalena, vedle chryzotilu v pojivu, také přítomnost aktinolitových azbestových vláken v kamenivu. Identifikace aktinolitových azbestových vláken ve vzorcích asfaltových směsí vedly dozorcující orgány k tomu, že se ke konci roku 2013 začaly zpracovávat studie zaměřené na posouzení možného obsahu azbestu v několika typech hornin těžených na území Francie. V návaznosti na tyto činnosti byla také přijata opatření k získání přesných geologických informací o ložiscích nejvíce postižených možnou přítomností azbestu v použitých materiálech. V roce 2015 publikovala francouzská Národní agentura pro potraviny, životní prostředí a bezpečnost a ochranu zdraví při práci (ANSES) výsledky těchto studií v rozsáhlé zprávě o zdravotních účincích fragmentů štěpení [29]. Zpráva doporučuje dodržovat zásadu opatrnosti a používat pro štěpné úlomky stejná pravidla jako pro azbest. Na základě této zprávy zveřejnilo francouzské ministerstvo práce směrnici o pracovních činnostech vytvářejících prach při manipulaci se stavebními materiály s obsahem kameniva [30]. Francouzská vyhláška z roku 2017 [31] pak rozšiřuje oblast činností s povinností provést průzkum na přítomnost azbestu před zahájením prací. Jednou z doplněných oblastí je oblast činností prováděných v horninách s výskytem NOA, jako jsou práce v lomech, zemní práce a podobně. Pro tuto oblast byla vydána norma NF P94-001, Průzkum environmentálního azbestu – Geologická studie půd a hornin in situ – Cíle a metody [32]. Tato norma definuje obsah, cíle a metody provádění činností environmentální identifikace azbestu před započítím prací v zeminách a horninách v přirozeném prostředí. Další dokumenty týkající se analýzy NOA vydal francouzský akreditační orgán COFRAC ve formě návodů pro akreditované zkušební laboratoře.

V Německu jsou hlavními regulačními předpisy pro testování materiálů potenciálně obsahujících azbest Nařízení o nebezpečných látkách [33] a Technická pravidla pro nebezpečné látky [34]. Tyto dokumenty specifikují, které horniny je nutno považovat za potenciálně obsahující azbest. Těmito potenciálně nebezpečnými horninami jsou ultrabazity (dunit, harzburgit), magmatické bazické horniny (bazalt, gabro, norit) a metasomatické nebo metamorfované bazické a ultrabazické horniny, jako je mastková břidlice a amfibolit. Německé úřady sice uvádějí, že v Německu neexistují žádné přírodní horniny s více než 0,1 % hm. azbestových minerálů, avšak předpisy vycházejí ze skutečnosti, že existují horniny s vysokou modální koncentrací těchto minerálů s neazbestiformním, jehličkovitým až sloupcovitým habitem. Při mechanickém

namáhání takovýchto neazbestiformních minerálů může docházet k vytváření štěpných úlomků, které svými tvarovými charakteristikami odpovídají definici „respirabilního azbestového vlákna“ Světové zdravotnické organizace [8]. Vzhledem k této skutečnosti došlo v roce 2009 ke změně předpisů revizí Technických pravidel pro nebezpečné látky (TRGS) 517 [34], ze které vyplývá, že jakékoli vláknité částice azbestu, bez ohledu na to, zda představují přirozeně se vyskytující azbest nebo jsou původu štěpného, jsou vyhodnocovány z hlediska potenciálních rizik spojených s manipulací s těmito horninami. Stanovení koncentrace azbestu se řídí BIA/IFA Code 7487 [35] a provádí se pomocí SEM/EDS po rozemletí materiálu, zvíření a filtraci zrnité frakce <100 µm a odráží nejhorší možný případ zdravotního rizika. Pro činnosti s materiály obsahujícími azbest jsou vyžadována rozsáhlá obecná a doplňková ochranná opatření. Je povoleno použití a recyklace materiálů obsahujících azbest v množství <0,1 % hm.

Ve Spojených státech amerických má odpovědnost za tvorbu a prosazování předpisů omezujících expozici azbestu v prostředí dolů, lomů a při pozemních pracích několik federálních úřadů. Patří mezi ně Mine Safety and Health Administration (MSHA) a Occupational Safety and Health Administration (OSHA), které se primárně zaměřují na ochranu pracovníků; a Environmental Protection Agency (EPA), která se primárně zaměřuje na ochranu široké veřejnosti. OSHA a MSHA nepovažují štěpné úlomky amfibolových nebo serpentinitových minerálů s masivním krystalickým habitem za azbest, zatímco EPA takové částice zahrnuje mezi azbestová vlákna [36]. Specifická situace je ve státě Kalifornie, kde jsou dlouhodobé problémy s přirozeným chryzotilem obsaženým v ultramafických horninách (serpentinit). Tamní EPA proto vydala dokument Asbestos Airborne Toxic Control Measure (ATCM) [37], který specifikuje podmínky nakládání s kamenivem pro povrchové využití, bylo-li vytěženo v ultramafických horninách. Dále pak dokument Asbestos ATCM for Construction, Grading, Quarrying, and Surface Mining Operations [38], který stanoví podmínky pro práce s ultramafickými horninami ve stavebnictví, úpravě, těžbě a při zemních pracích. Metodickým dokumentem pro odběry a analýzu kameniva s potenciálním obsahem azbestu, který v roce 1991 vydala kalifornská EPA je Method 435 – Determination of Asbestos Content of Serpentine Aggregate [39]. Dalším americkým návodem popisujícím postupy při geologickém průzkumu v oblastech s přírodním výskytem azbestu, který popisuje jak odběry vzorků, tak možné metody analýzy NOA je dokument Kalifornské geologické služby Guidelines for geologic investigations of naturally occurring asbestos in California [40].

V České republice dosud neexistuje žádný právní předpis, technická norma nebo metodický návod, který by se zabýval problematikou přirozeně se vyskytujících azbestů v horninách a v materiálech z hornin vyrobených, jako je zejména drcené kamenivo.

4 Shrnutí technik využívaných pro analýzu NOA

V obecné rovině jsou azbesty charakterizovány především dvěma aspekty, a to tvarovými charakteristikami a příslušností k danému mineralogickému typu, který je definován na základě strukturně-chemických vlastností. Pro možnost využití metod v běžné laboratorní praxi je potřeba zohlednit také obecnou dostupnost a cenu využívaných metod.

Určení tvarových charakteristik, vzhledem k častým mikroskopickým rozměrům azbestů, vyžaduje vhodnou zobrazovací metodu, umožňující dostatečné zvětšení, při kterém je možné

azbesty pozorovat. Pro stanovení těchto vlastností jsou běžně používány metody mikroskopie, a to jak mikroskopie optické, tak elektronové.

Přiřazení k danému mineralogickému typu je obvykle prováděno stanovením konkrétních fyzikálních vlastností, které jsou odrazem vnitřní struktury minerálů a dále stanovením jejich chemického složení, případně přímým sledováním struktury. K tomuto účelu je velmi vhodná optická mikroskopie v polarizovaném světle, která umožňuje na základě širokého spektra optických vlastností velmi spolehlivě stanovit konkrétní minerální typ. Strukturní nebo chemická analýza je u azbestů nejčastěji určována s využitím rentgenové difrakce, elektronové difrakce, Ramanovy spektroskopie, infračervené spektroskopie a energiově disperzní spektroskopie.

Z výše uvedeného je zřejmé, že pro precizní stanovení přítomnosti azbestu v hornině je nezbytné zvolit metodu, která umožňuje stanovení jak tvarových charakteristik sledovaného objektu, tak dostatečného množství fyzikálních a chemických charakteristik, na jejichž základě je možné udělat kvalifikovaný závěr. V případě, že není dostupná jedna metoda umožňující popsat jak tvar, tak strukturně-chemické vlastnosti, je nutné zvolit kombinaci dvou metod, kde jednou lze určit tvar a druhou je možné určit strukturně-chemické vlastnosti téhož objektu pozorování. Nejméně vhodné jsou metody, kde jsou tvarové charakteristiky a strukturně-chemické vlastnosti stanovovány nezávisle na sobě bez vazby ke konkrétnímu objektu pozorování.

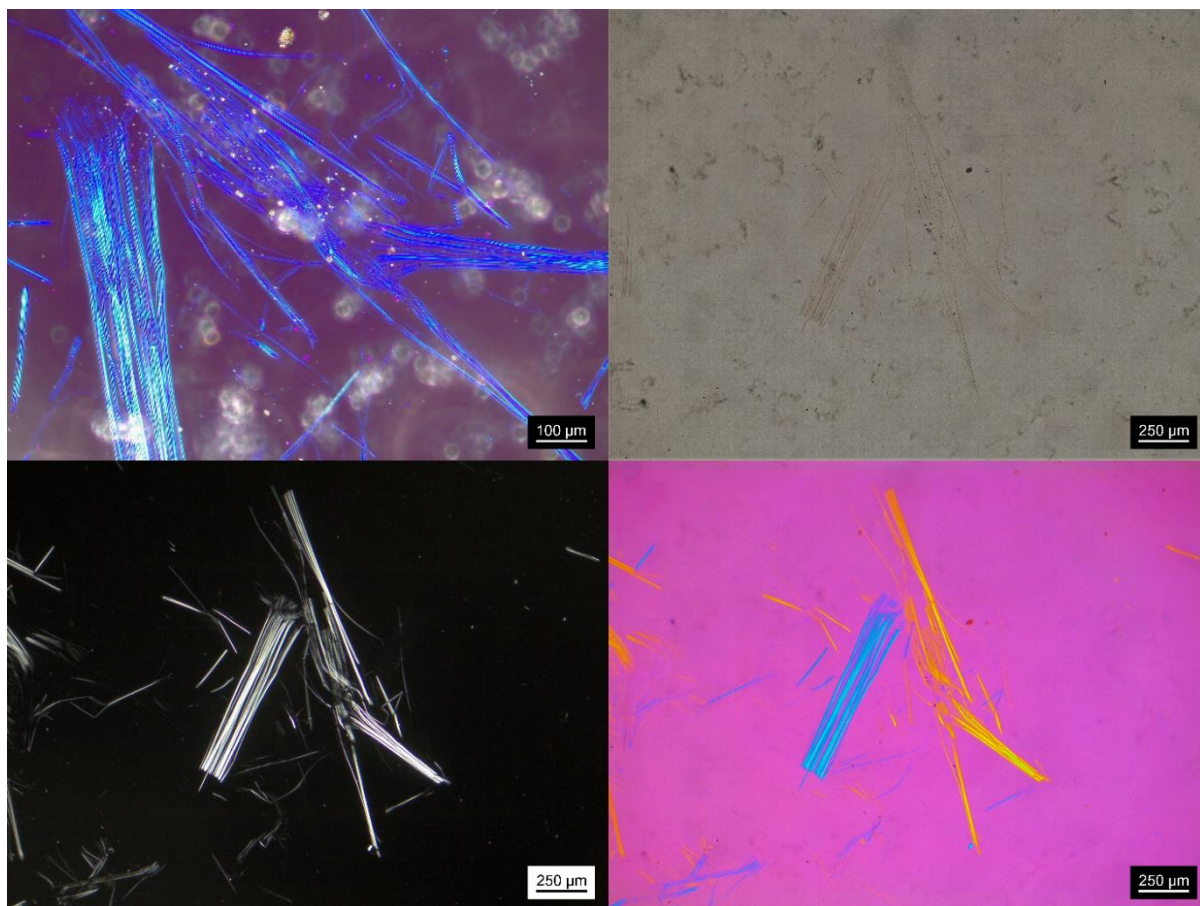
Vybrané potenciálně vhodné metody pro analýzu přítomnosti azbestu v horninových vzorcích jsou přehledně popsány níže. Následující text si neklade za cíl být vyčerpávajícím přehledem všech dostupných metod, avšak soustředí se pouze na metody vhodné a více či méně využívané pro stanovený účel.

4.1 Optická polarizační mikroskopie (OPM)

Metody optické mikroskopie jsou v oblasti analýzy hornin a minerálů běžnou a léty osvědčenou skupinou metod. Pro pozorování využívají svazek světla. V uvedené oblasti se nejčastěji využívá mikroskopie v polarizovaném světle.

Pro účely stanovení přítomnosti azbestů v horninách je běžně používána mikroskopie v procházejícím světle, která využívá specifického chování jednotlivých minerálů v polarizovaném světle na základě jejich optických vlastností. Podle typu pozorovaných vzorků a požadovaných informací lze v OPM sledovat horniny ve velmi tenkých destičkách, tzv. výbrusech nebo ve formě prášku umístěného v imerzním oleji o známém indexu lomu (refrakční olej).

Pozorování práškových preparátů v imerzní kapalině je rutinně využíváno při analýze přítomnosti azbestu ve stavebních a jiných materiálech a lze je výhodně využít i pro horniny. Ze vzorku je škrábáním nebo drcením odebráno malé množství jemnozrnného materiálu, které je umístěno na podložní sklíčko do imerzní kapaliny o známém indexu lomu. Tato metoda neumožňuje pozorovat vztahy mezi minerálními zrny a jejich původní vzhled, protože práškový preparát vzniká větší či menší mírou destrukce horniny. Z důvodu přítomnosti imerzní kapaliny v okolí pozorovaných zrn je možné touto metodou určit přesně index lomu zrna, což společně s dalšími optickými vlastnostmi umožňuje jednoznačné určení minerálního typu (Obr. 3).



Obr. 3. – Mikrofotografie práškového preparátu chryzotilu při různém způsobu pozorování. Ve směru čtení postupně: objektiv disperzního barvení (DS), rovnoběžné polarizátory, zkřížené polarizátory, zkřížené polarizátory se zařazenou destičkou fázového posunu 530 nm.

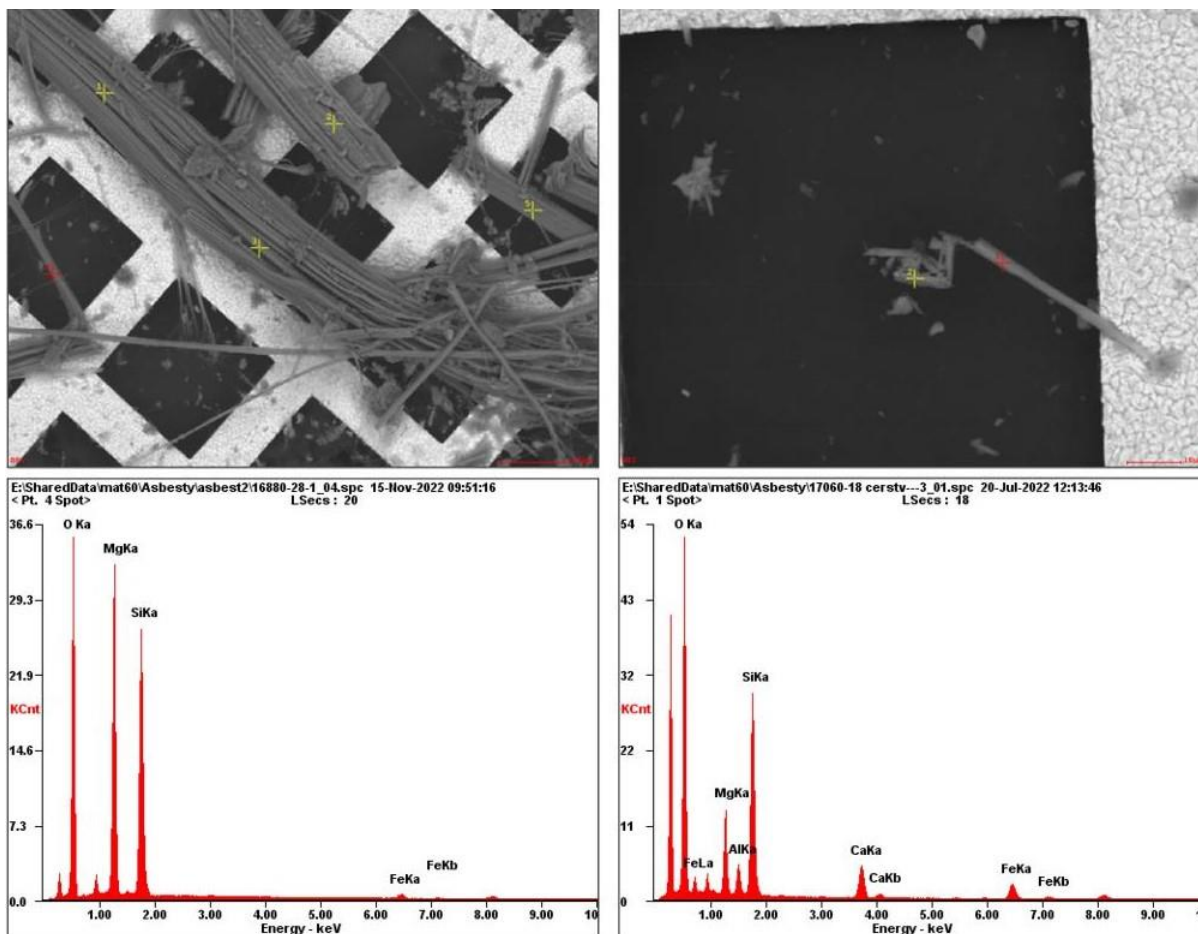
Výhodou této metody je tedy velmi přesné určení optických vlastností pozorovaných zájmových zrn při poměrně malé technické, časové a tím i finanční náročnosti. Metoda je poměrně dobře popsána v normě ISO 22262-1 [41] a britském referenčním dokumentu HSG 248 [42]. Limity této metody pro azbesty jsou dány rozlišením optického mikroskopu, které se pohybuje okolo 0,2 μm a také maskováním optických vlastností vlivem okolních minerálů rozptýlených v matrix. Další nevýhoda vyplývá z podobných optických vlastností některých azbestů, které mohou způsobit obtíže při odlišení tremolitu od aktinolitu, případně tremolitu a antofylitu. V takovém případě je nutné použít elektronovou mikroskopii doplněnou o energiově disperzní spektroskopii.

Obecně lze říci, že hlavními výhodami optické mikroskopie jsou především možnost stanovit jak tvarové, tak strukturní vlastnosti na jednom vlákně, dále snadná dostupnost, malé rozměry mikroskopů, a v neposlední řadě poměrně nízké náklady na přístrojové vybavení v porovnání s ostatními metodami. Podstatnou a limitující nevýhodou je především malé dosahované zvětšení při porovnání s elektronovou mikroskopii.

4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Při pozorování vzorků pomocí SEM je přístroj konfigurován tak, aby bylo možné zachytit interakci mezi svazkem elektronů, který dopadl na sledovaný objekt a sledovaným objektem.

Zjednodušeně řečeno, při dopadu elektronů dochází k uvolňování sekundárních a zpětně odražených elektronů (Obr. 4).

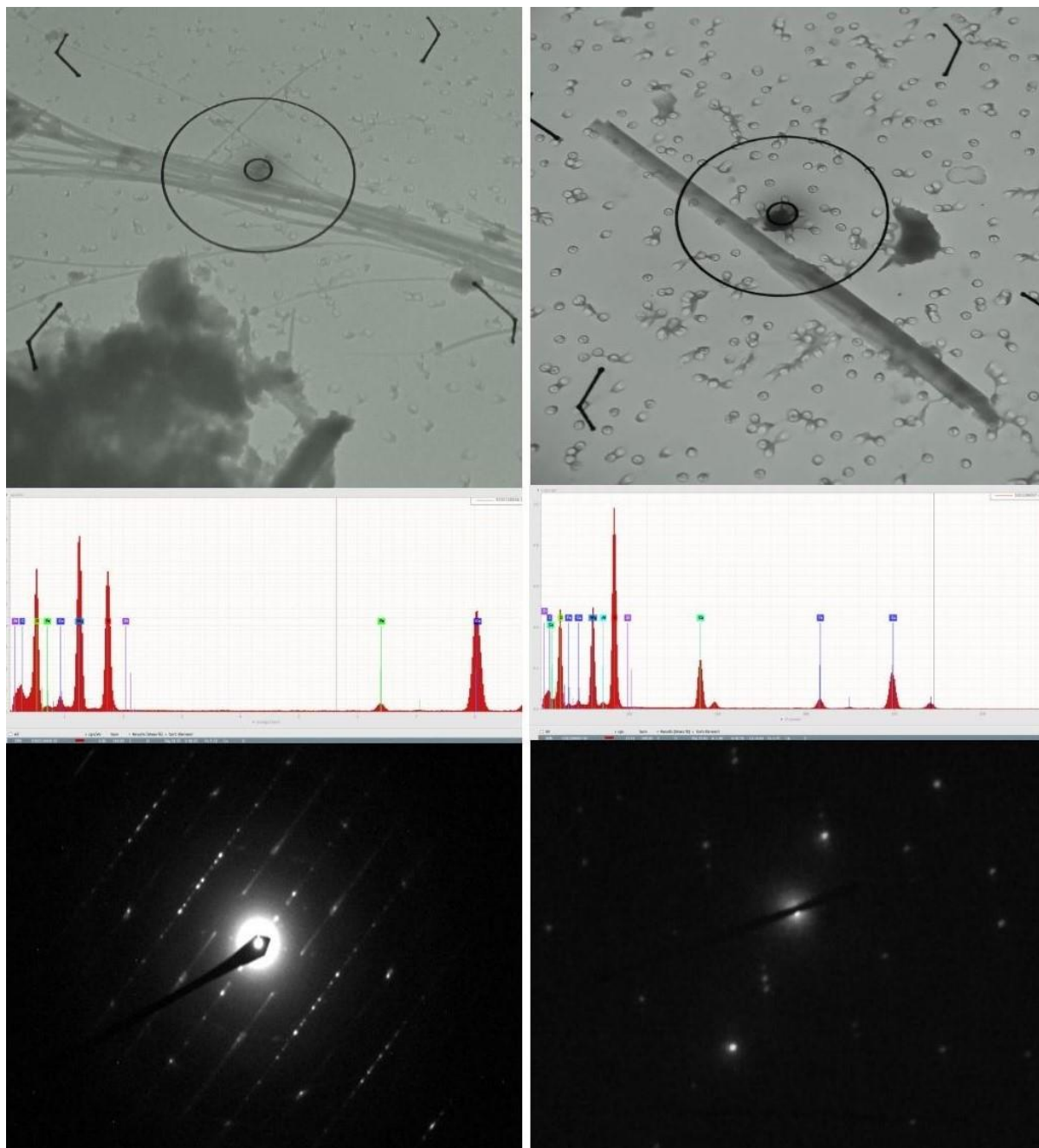


Obr. 4. Mikrosnímky azbestů pořízené SEM včetně energiově disperzních spekter. Vlevo chryzotil; vpravo aktinolit.

Různé interakce mezi dopadajícími elektrony a hmotou mohou být zachytávány a vytvářet obrazy s odlišnými vlastnostmi anebo být použity pro elementární chemickou analýzu. SEM vybavený energiově disperzním spektrometrem (dále jen EDS) je v běžné laboratorní praxi pro analýzu materiálů potenciálně obsahujících azbesty využíván ve značné míře. Jeho vhodnost je všeobecně uznávána, a to včetně opory v normativních a legislativních dokumentech řady evropských i mimoevropských zemí (Tabulka 2). Technika SEM/EDS může být použita jako doplněk k OPM v souvislosti s hledáním azbestu v materiálech. V některých zemích je také používána pro stanovení početních koncentrací anorganických vláknitých částic v pracovního ovzduší místo analýzy mikroskopii fázového kontrastu. Tato metoda je detailně popsána v postupech Verein Deutscher [43], normě ISO 14966:2002 [44] a je využívána v metodice TRGS 517 [34]. Oproti tomu například ve Francii není SEM uznána za normativní vzhledem k jejímu příliš nízkému rozlišení pro detekci jemných vláken a nemožnosti elektronové difrakce, což neumožňuje vždy jednoznačnou identifikaci vláken. Při běžné komerční konfiguraci je průměr svazku emitujícího rentgenové paprsky zhruba 1,5 až 3 μm , což je výrazně více než je šířka běžných azbestových vláken. Z tohoto důvodu mohou být výsledky bodové chemické analýzy výrazně zkresleny detekcí spekter generovaných zrny okolních minerálů.

4.3 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Tato technika je založena na interakci elektronů s materiálem a detekci elektronů prošlých vzorkem (prošlé elektrony a rozptýlené elektrony). Rozlišení procházejících a rozptýlených elektronů umožňuje vytvořit kontrast snímků v TEM. Při pozorování vzorků pomocí TEM je přístroj konfigurován tak, aby svazek elektronů procházel preparátem a po interakci se sledovaným objektem byly prošlé elektrony zachyceny a byl z nich vytvořen obraz. Oproti SEM umožňuje TEM navíc zobrazení elektronové difrakce (Obr. 5).



Obr. 5. – Mikrosnímky azbestů (nahore) s jejich spektrem EDS (uprostřed) a obrazem elektronové difrakce (dole) pořízené TEM. Vlevo chryzotil, vpravo tremolit. Zvětšení horního obrázku 13500x, průměr vnitřního terče je 0,4 μm .

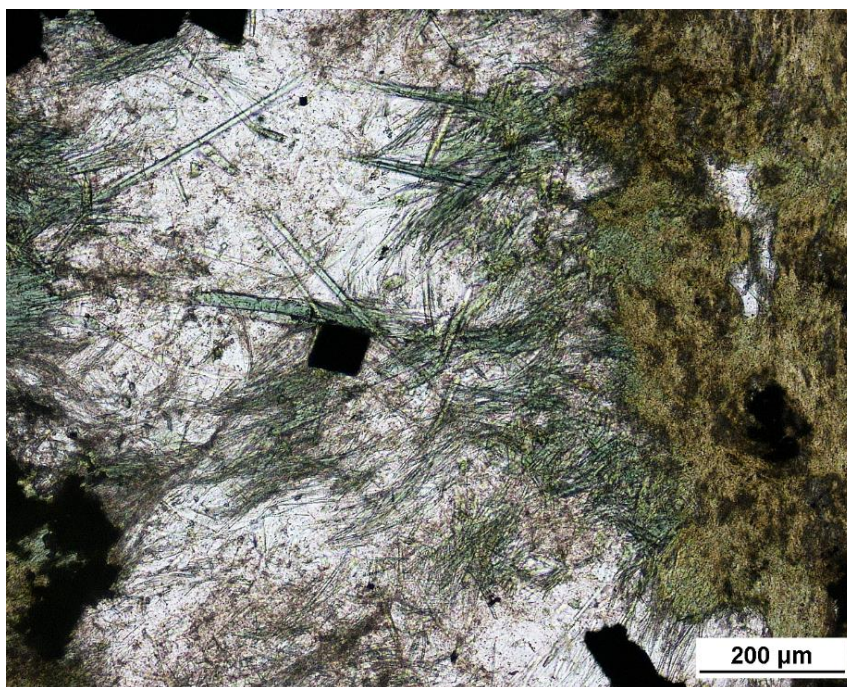
Obdobně jako SEM je i TEM v běžné laboratorní praxi pro analýzu materiálů potenciálně obsahujících azbesty využíván ve značné míře a také její vhodnost je všeobecně uznávána, a to včetně opory v normativních a legislativních dokumentech řady evropských i mimoevropských zemí (Tabulka 2). Metodika analýzy azbestových vláken pomocí TEM je detailně popsána např. ve francouzské normě NFX 43-050 [45]. TEM spřažené s EDS umožňuje morfologickou, strukturní a chemickou analýzu pevných vzorků v atomárním měřítku. Je tak považována za nejspolehlivější techniku pro analýzu azbestu pro svou velmi vysokou rozlišovací schopnost, možnost získávání informací elektronovou difrakcí a pro její možnosti chemické identifikace [29, 40, 46, 47].

4.4 Doplnkové techniky

Další techniky jsou popisovány v odborné literatuře, avšak nejsou pro analýzu azbestu používány rutinně, ani pro ni nebyly standardizovány. Dají se však použít jako techniky doplňující informace získané výše uvedenými metodami.

4.4.1 Optická polarizační mikroskopie na výbrusových preparátech

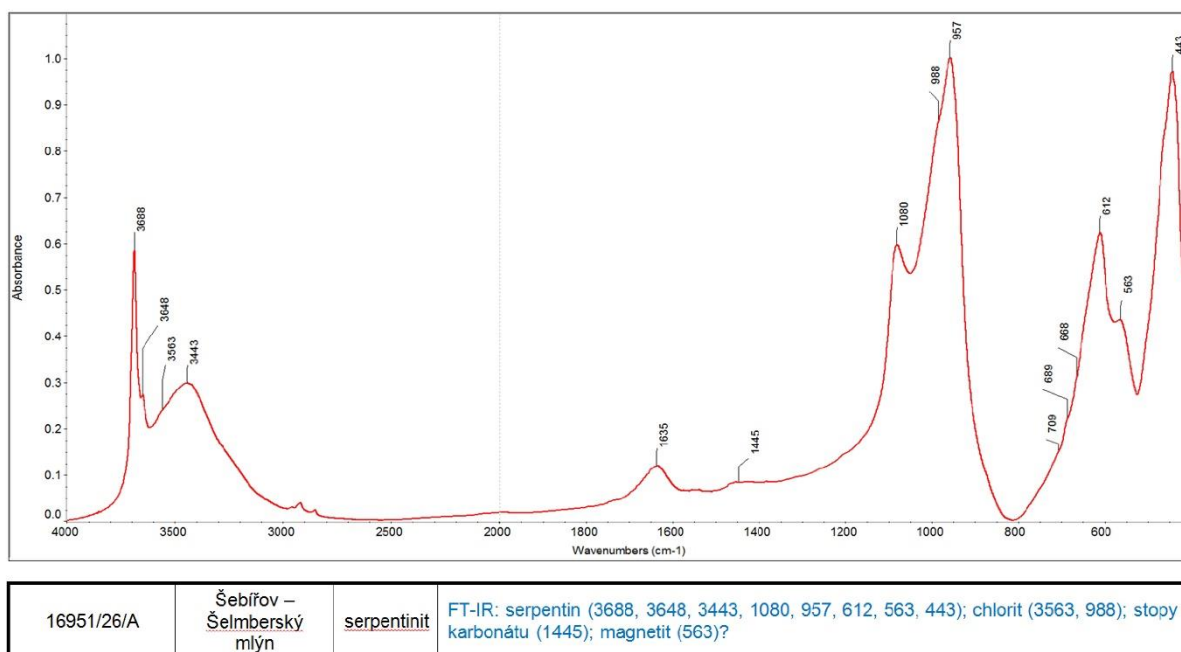
Pozorování hornin ve výbrusech umožňuje, mimo jiné, získat představu o struktuře sledované horniny, o vazbách mezi jednotlivými minerály, o formě a umístění azbestu v hornině (rozptýlen mezi zrny nebo zarostlý v zrnech), což dává dobrou představu o možné genezi horniny a o procesech alterace, které v hornině proběhly (Obr. 6). Nevýhodou tohoto typu pozorování je především náročnější příprava vzorku, delší doba nutná k vyhodnocení pozorovaných skutečností, vyšší nároky na kvalifikaci analytika a tím i výrazně vyšší výsledná cena analýzy. Hlavní výhodou je detailní a komplexní pohled a porozumění vztahů v hornině. Tato metoda je klasickou metodou pro analýzu hornin, avšak pro analýzu azbestů v pevných materiálech včetně hornin se v podstatě nevyužívá. Může však být úspěšně použita jako doplňková metoda.



Obr. 6. Mikrosnímek amfibolitu obsahujícího aktinolitová vlákna, uzavřená v zrně plagioklasu (PPL). Názorně je vidět vznik aktinolitu na úkor primárního „obecného“ amfibolu.

4.4.2 Infračervená (IR) spektroskopie

Infračervená spektroskopie (InfraRed (IR) spectroscopy) je spektroskopická metoda analytické chemie patřící mezi metody elektromagnetické spektroskopie. IR technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Absorpci infračerveného záření při jeho průchodu vzorkem (tedy interakcí mezi elektromagnetickým zářením a částicemi hmoty) dochází ke změnám rotačně-vibračních energetických stavů molekul. Analytickým výstupem je pak infračervené spektrum, které vyjadřuje závislost intenzity záření absorbovaného vzorkem na vlnové délce nebo vlnočtu (počtu elektromagnetických vln na 1cm) dopadajícího záření. Infračervená spektroskopie tak umožňuje získat informace o povaze studovaných fází a uspořádání funkčních skupin, které ji tvoří. K analýze azbestů jsou využívány především infračervené spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry). Jedná se o přístroje pracující na principu interference spektra, které, na rozdíl od disperzních přístrojů, měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje využívají matematickou metodu Fourierovy transformace pro získání spektrálního záznamu (Obr. 7). Všechny azbesty obsahují hydroxylovou skupinu (OH⁻) a hořčík nebo železo, jejichž případné vazby je možno použít jako identifikační znak azbestů. Měření však může být ovlivněno přítomností jiných minerálů, jako jsou např. mastek, chlorit aj. Tato metoda s vysokými detekčními limity je vhodná jako doplňková, a je dobré ji kombinovat s jinými technikami. Žádná studie dosud nevyužila tuto techniku s cílem odlišit azbest od štěpných úlomků [48, 49].



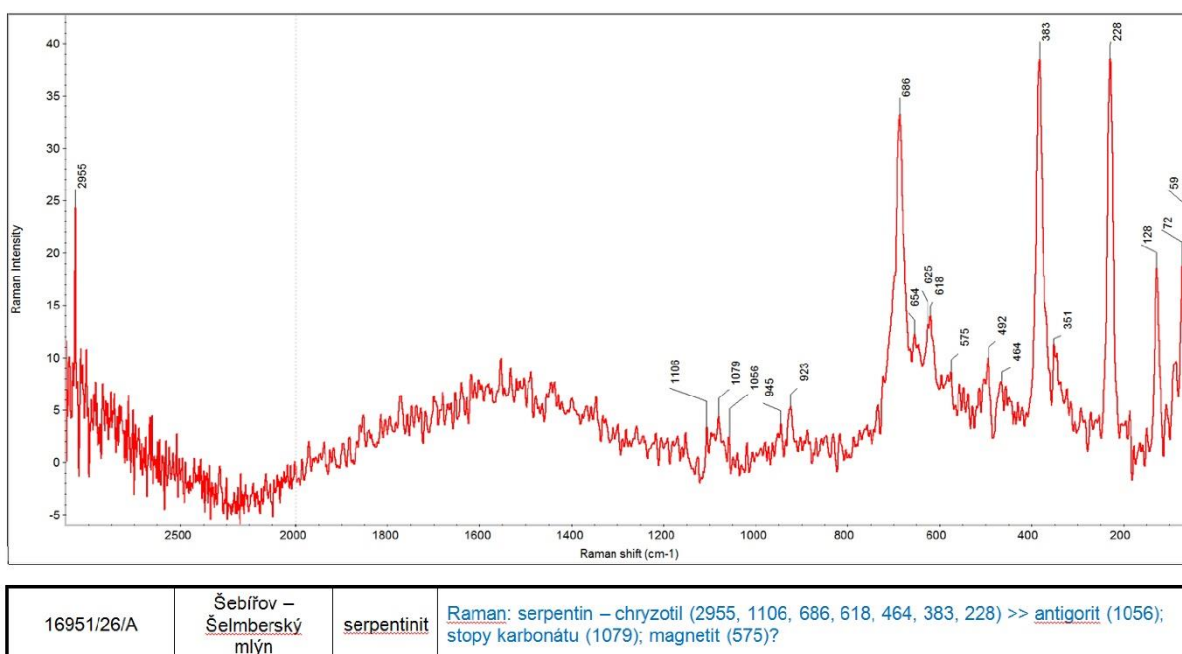
Obr. 7. Interferogram vzorku horniny obsahující chryzotilový azbest.

4.4.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je spektrální analytická technika, která, obdobně jako infračervená spektroskopie (IR), využívá interakci světelného záření s hmotou k identifikaci a strukturní charakterizaci chemických látek organického či anorganického původu na základě změn vibračně-rotačních stavů molekul. Na rozdíl od IR metody je však založena na rozptylu záření při průchodu

vzorkem a využívá tzv. Ramanův jev (neelastický rozptyl monochromatického záření), vznikající při interakci mezi fotony dopadajícího záření a částicemi látky. Adekvátně IR spektrum, při výzkumu geologických materiálů slouží Ramanova spektra zejména k identifikaci základních minerálních fází i doprovodných příměsí. Velkou předností obou spektroskopických metod je, že jsou schopny poskytovat informace jak o látkách krystalických, tak i o mikrokystalických (rentgenově-amorfních). Identifikace látky se provádí srovnáním Ramanova spektra této látky se spektrální knihovnou (databází) Ramanových spekter minerálních standardů (Obr. 8).

Ačkoli se pro charakterizaci azbestu málo používá, ukázalo se, že Ramanova mikrospektroskopie je další vibrační spektroskopií, která umožňuje rozlišit mezi azbestovými formami [50]. Navíc nevyžaduje žádnou speciální přípravu vzorku. Nicméně práce Barda a kol. [50] uvádí, že mezi azbestovými vlákny a jejich neazbestiformními ekvivalenty neexistují žádné výrazné rozdíly, kromě nepatrných rozdílů v oblasti vibrací natahování hydroxylových skupin (3500 cm^{-1} - 3800 cm^{-1}). V současné odborné literatuře je však poměrně často testována pro analýzu azbestů v horninách a publikované výsledky se zdají být slibné [48, 49, 51-53].

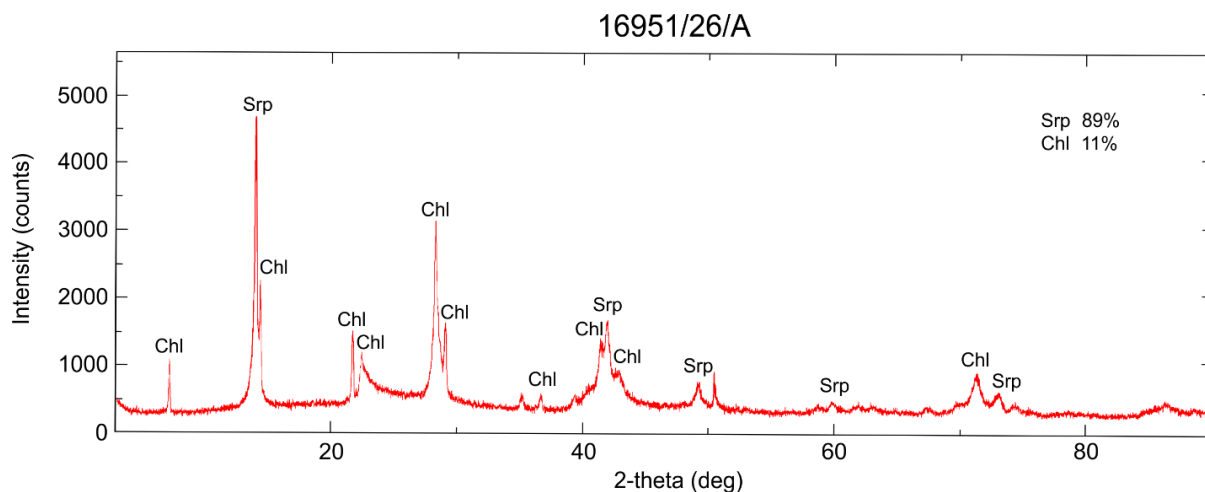


Obr. 8. Spektrální záznam Ramanovy spektrometrie vzorku horniny s chryzotilovým azbestem.

4.4.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je široce používaná analytická metoda pro identifikaci minerálů a charakterizaci jejich krystalové struktury. Metoda je založena na jevu difrakce (rozptylu) RTG záření při jeho dopadu na krystalickou látku. Rentgenové paprsky, dopadající na vzorek jsou difraktovány specifickými způsoby, které odrážejí vnitřní struktury přítomných minerálů. Zachycením těchto difraktovaných paprsků se získá difrakční obraz zkoumané látky. Každý minerál má jedinečnou krystalovou strukturu, které odpovídá jedinečný rentgenový difraktogram. Difrakční záznamy získané pomocí této metody lze porovnat s difraktogramy standardů a poměrně spolehlivě určit fázové složení vzorku. Nejčastěji je používána prášková metoda, kde se odebraný vzorek podrtí nebo pomele na jemný prášek, který je následně analyzován. Na takto připraveném

vzorku metoda poskytuje velmi dobré výsledky pro celkové množství minerálu v hornině, avšak nelze tak určit přesný minerální typ konkrétního vlákna, a tudíž není možné výsledky spojit s tvarovými charakteristikami (Obr. 9).



Obr. 9. Difrakční záznam práškové rentgenové difrakce provedené na hornině obsahující chryzotilový azbest - serpentin (Srp) a chlorit (Chl).

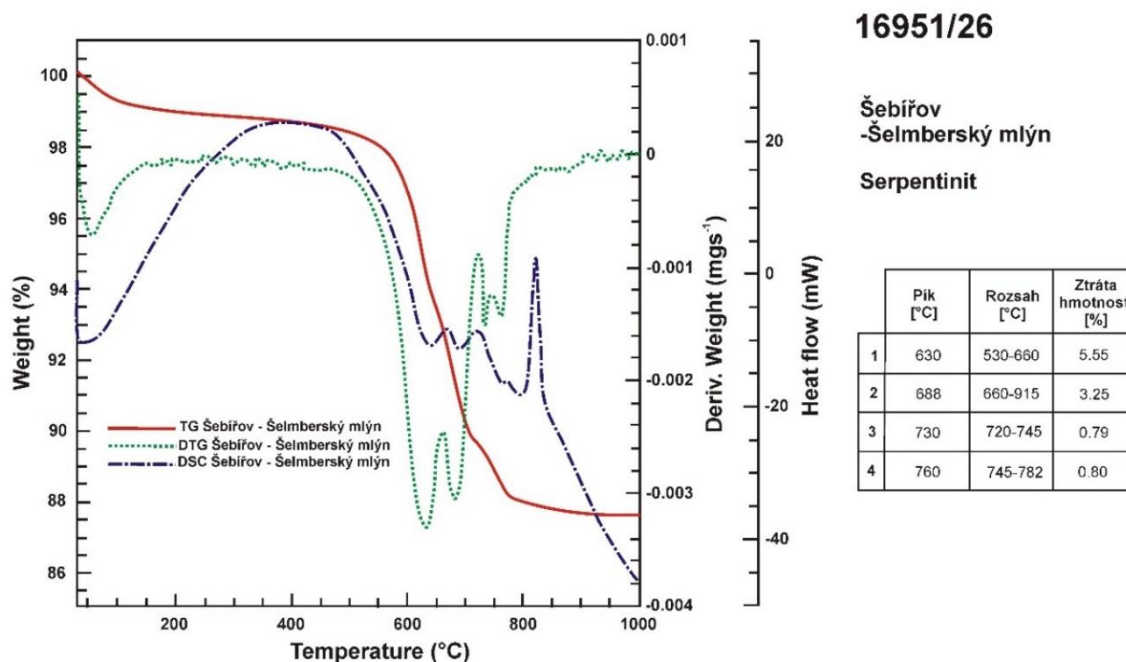
Případná kvantifikace minerálního složení je u XRD omezena řadou problémů. V případě obsahu amorfní fáze, zastoupené například v některých vulkanických horninách, je komplikována použitím vnitřního standardu, který ovšem „ředí“ ostatní minerály ve vzorku. V případě obsahu minerálů s nejasnou nebo nepřesně definovanou strukturou (například některé typy běžných jílových minerálů) je pak reálně nemožné kvantifikaci provést.

K určení habitu minerálu pak musí být využita některá z vizuálních metod analýzy (optickým mikroskopem, SEM nebo TEM). Kvůli tomuto omezení EPA doporučuje, aby XRD bylo použito pouze pro doplnění kvantitativních odhadů a aby přítomnost azbestových minerálů indikovaná XRD byla potvrzena buď OPM nebo TEM, aby se zajistilo, že je přítomen azbestový habitus [40]. Jako doplňková metoda byla XRD v poslední době využita pro analýzu NOA v několika studiích [48, 49, 51, 53-55].

4.4.5 Termické analýzy (DTA/TG/DTG/DSC)

Termická analýza představuje soubor metod, při kterých je v definované atmosféře sledována některá vlastnost vzorku v závislosti na čase nebo teplotě. Metodami termické analýzy můžeme sledovat pochody, probíhající při zahřívání nebo ochlazování vzorků pevných látek. Sledované pochody zahrnují dehydrataci, oxidaci, tepelnou disociaci, krystalizaci, tání, sublimaci, polymeraci, fázové přeměny a jiné změny. Dílčí metody termické analýzy registrují změny hmotnosti vzorku, uvolňování nebo pohlcování tepla, změny objemové nebo rozměrové, vývoj nebo pohlcování plynů, změny elektrické vodivosti atd. [56]. Mezi základní metody termické analýzy se řadí: termogravimetrie (TG), derivační termogravimetrie (DTG), diferenční termická analýza (DTA), diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), termodilatometrická analýza (TD) a řada dalších. Většina přístrojů je schopna využívat současně dvě nebo více metod současně (Obr. 10).

Metody termické analýzy byly běžně používány s rentgenovou difrakcí ke studiu jílových minerálů a byly aplikována na studium serpentinových minerálů. Antigorit i chrysotil mají silný endotermický pík při teplotě přibližně 700 °C a ostrý silný exotermický pík při teplotě přibližně 830 °C [57]. Hodgsonova publikace [58] obsahuje informace o reakcích tepelného rozkladu amfibolových a chrysotilových azbestových minerálů. Termickou analýzu pro stanovení NOA použili v poslední době někteří autoři odborných publikací jako doplňkovou metodu [49, 54].

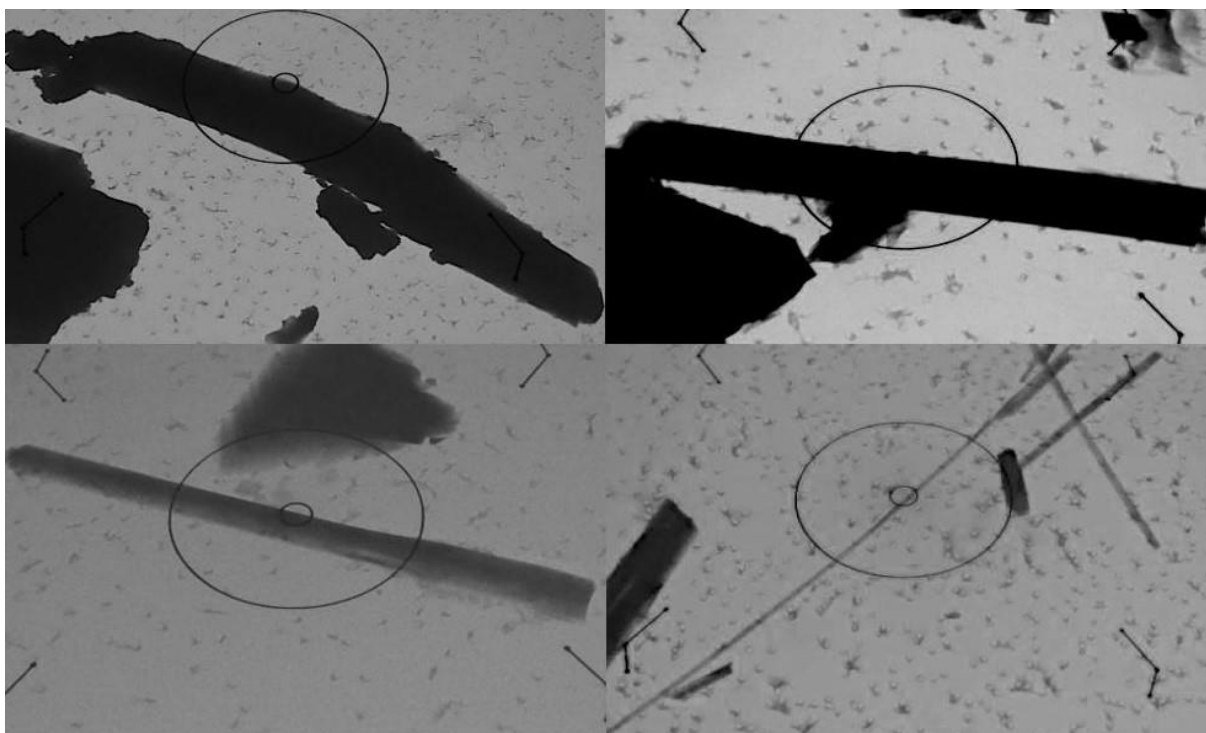


Obr. 10. Záznam termické analýzy vzorku horniny s obsahem chrysotilového azbestu.

4.5 Metody rozlišení azbestových vláken od štěpných úlomků

Jak bylo diskutováno v kapitole vymezující pojmy, definice vlákna je poměrně obecná a nestanovuje ostrou hranici mezi vlákny a úlomky vzniklými drcením podél přirozené štěpnosti amfibolů. Tento problém se netýká azbestů záměrně přidávaných do vyráběných materiálů, avšak je zcela klíčový v případě hornin a kameniva. V přirozených horninových materiálech se totiž amfiboly mohou vyskytovat v obou uvedených formách, a navíc mohou vytvářet poměrně souvislou řadu přechodových forem mezi oběma krajními typy (Obr. 11).

V zemích, kde jsou azbesty v horninách sledovány (např. Francie), je problematika jasné hranice mezi vlákny a štěpnými úlomky předmětem odborných diskuzí. V souvislosti s diskutovaným problémem rozlišení skutečných azbestových vláken od štěpných úlomků vyvinuly některé laboratoře postupy pro zpřesnění identifikace vláken a štěpných úlomků na základě řady kritérií a zavedly doplňkové analytické techniky.



Obr. 11. *Různé přechodové morfologické typy amfibolových částic obsažených v horninové drti pozorovaných TEM. Částice jsou seřazeny ve směru čtení od prokazatelného štěpného úlomku (hrany nejsou paralelní) až po typické azbestové vlákno (foto Maxime Misseri). Zvětšení 13500x, průměr vnitřního terče je 0,4 μm .*

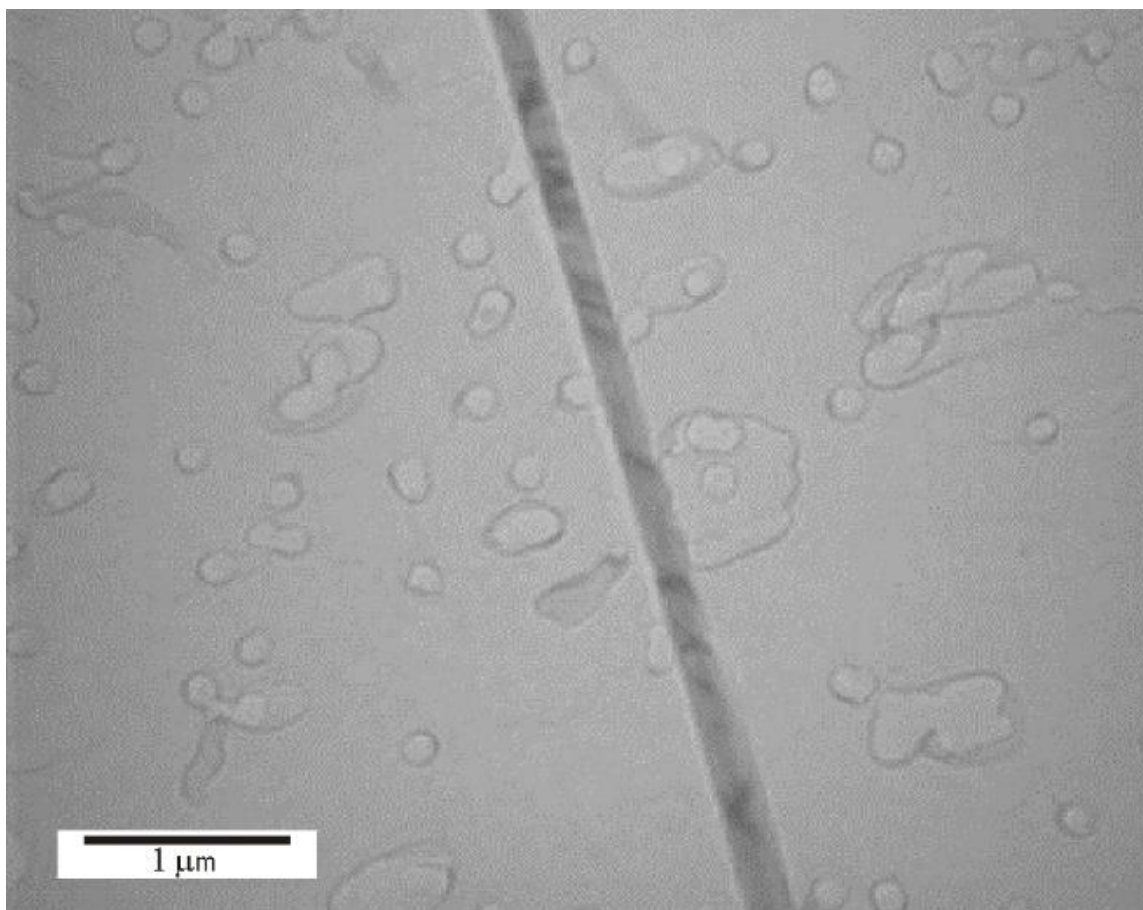
Van Orden a kol. [59] vyvinuli rozhodovací diagram, který umožňuje charakterizovat jednotlivá vlákna a klasifikovat je buď jako azbestové nebo neazbestové na základě postupně vyhodnocovaných kritérií. Analýza se provádí v TEM. Zohledňovaná kritéria jsou založena na fyzikálních vlastnostech amfibolů.

První skupina hodnocených kritérií je založena na tvarových charakteristikách:

- Poměr stran délka/šířka (dále jen L/D) > 5;
- Rovnoběžnost hran;
- Zvlněná vlákna;
- Kolmá zakončení vláken.

Poté se vyhodnotí druhá skupina kritérií, souvisejících s difrakčními vlastnostmi:

- Vnitřní difrakční kontury (Obr. 12): Při zobrazení amfibolových minerálů během analýzy TEM lze pozorovat šikmé tmavší kontury vzniklé vnitřní difrakcí elektronového svazku. Tyto obrysy odpovídají diskontinuitám způsobeným deformacemi mřížky. U azbestových amfibolů jsou tyto deformace pravidelné a jsou příčinou vzniku pravidelných difrakčních kontur. U neazbestiformních amfibolů jsou tyto kontury nepravidelné a difrakce je méně zřetelná.

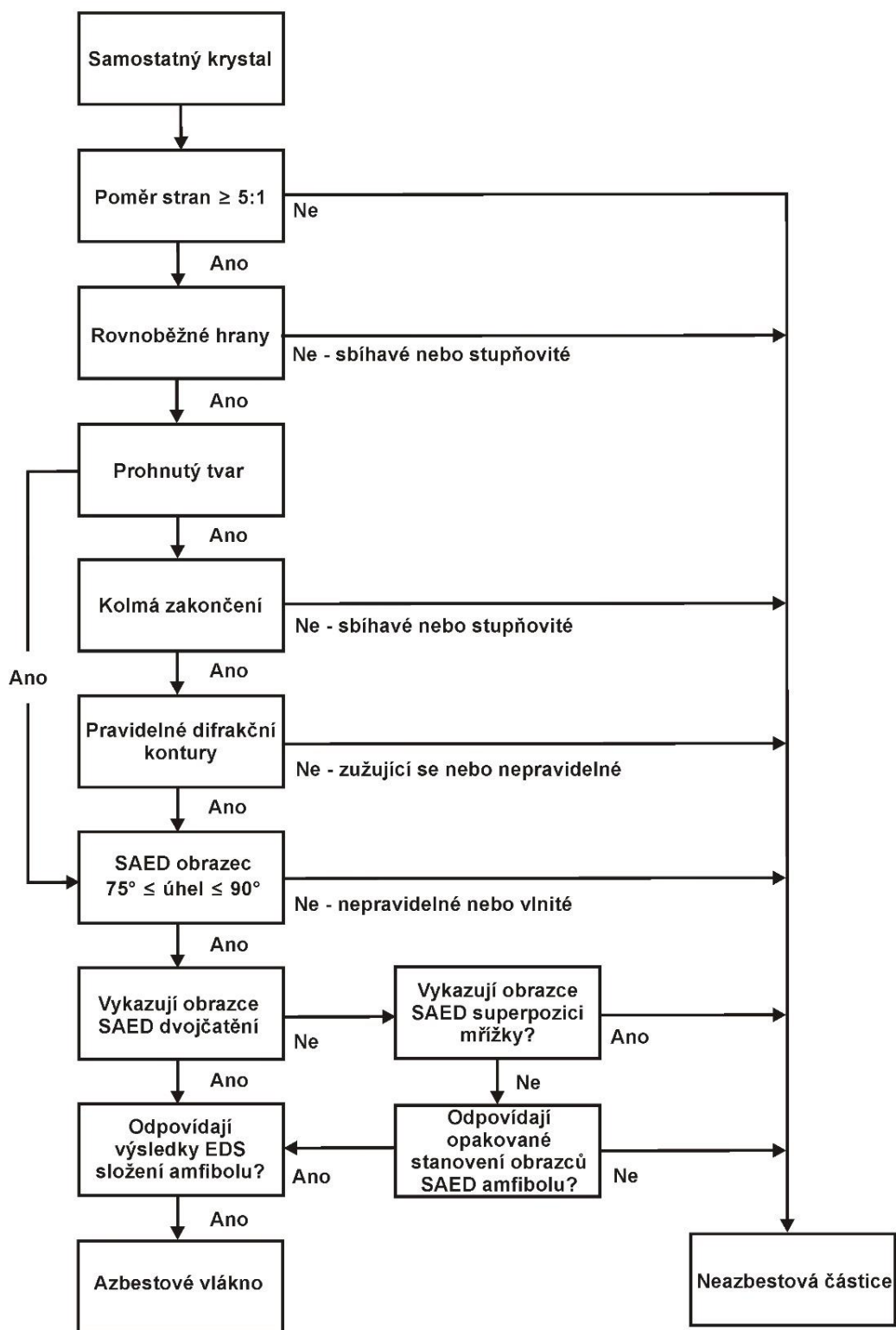


Obr. 12. Vlákno s projevy kosých vnitřních difrakčních kontur – tmavé linie orientované kose k protažení vlákna (podle Van Ordena a kol. [59]).

- Na základě obrazců elektronové difrakce vybrané oblasti (SAED):
 - $75^\circ \leq \Phi \leq 90^\circ$: kde Φ je úhel naměřený mezi vektorem řady (d_1) a vektorem řady (d_2), kde d_1 a d_2 jsou mezivěkové vzdálenosti mezi opakovanými rovinami reflexních bodů,
 - dvojčatění,
 - superpozice amfibolových sítí,
 - vícenásobná shoda SAED / amfibol: provedení několika diagramů SAED na stejné částici a jejich porovnání s referenčními hodnotami.

Konečná charakterizace se provádí pomocí energiově disperzní analýzy (EDS). Chemická analýza se tedy provádí až jako poslední (Obr. 13).

Na základě klasifikace Van Ordena a kol. [59] pro analýzu v TEM a jejím doplněním o morfologická kritéria uvedená v normě ISO 22262-1 [41] pro pozorování v OPM vyvinula francouzská laboratoř AD-LAB vlastní komplexní analytickou metodu zaměřenou na rozlišení azbestových vláken amfibolů od jejich neazbestových ekvivalentů (Maxime Misseri 2021, ústní sdělení).



Obr. 13. Rozhodovací vývojový diagram pro odlišení azbestových vláken od neazbestových vláken (podle Van Ordena a kol. [59]).

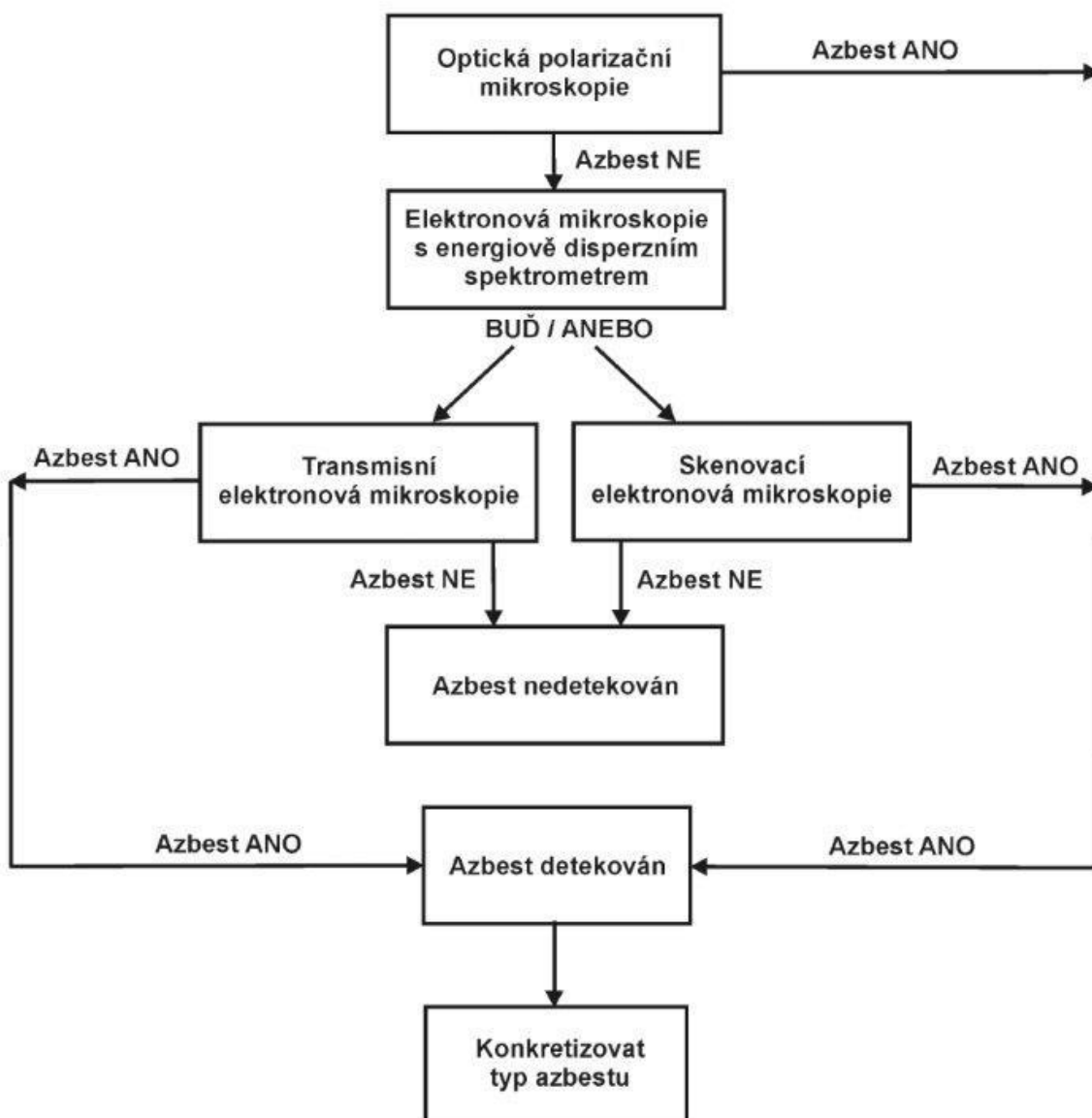
Tabulka 2. Souhrnná tabulka rutinních analytických metod používaných pro analýzu azbestových vláken v ovzduší a pevných materiálech (podle ANSES [29]).

Metoda (zvětšení)	Matrice	Rozlišení (μm)	Rozměry pozorovaných objektů			Limit detekce	Komentář	Metodiky
			Délka (μm)	Průměr (μm)	Poměr L/D			
PCM (x 400)	Vzduch	> 0,2	> 5 nebo ≥ 5	Neuvedeno nebo < 3	≥ 3	7 F/mm ² (tj. přibližně 0,05 vláken/ml)	Nemožnost určit povahu vláken.	NIOSH 7400 [60] XP X 43-269 [61] IRSST 243 [62]
OPM (x 100 - 400)	Pevné materiály	> 1	---	---	≥ 3	0,25 – 1 %	Identifikace minerálů, možné rozlišení azbest-neazbest s příslušnou mineralogickou charakterizací (index lomu a optické vlastnosti).	NIOSH 9002 [63] CARB 435 [39] EPA/600/R-93/116 [64] SRC-LIBBY-03 [65] ISO 22262-1 [41] HSG 248 [42] IRSST 244 [66]
SEM (x 50 - 2 000) (EDS)	Vzduch, pevné materiály	> 0,2	> 5	Neuvedeno nebo < 3	≥ 3	Vzduch: funkce objemu odebrané vzdušniny, povrchu filtru, faktoru ředění a počtu počítaných objektů.	Identifikace podle morfologie a chemie. Rozlišení azbest-neazbest je možné, ale není jednoznačné, zejména pro jemné částice.	SRC-LIBBY-02 [67] ISO 14966: 2002 [44] VDI - 3492: 2013 [43] ISO 22262-1 [41]
TEM (SAED/EDS) (x 10 000 - 20 000)	Vzduch, pevné materiály	> 0,01	$\geq 0,5$ nebo ≥ 5	Neuvedeno nebo < 3 nebo $\geq 0,2$ (ekvivalent PCM)	≥ 3 nebo ≥ 5	Materiály: funkce vzorkovaného povrchu, počet počítaných předmětů a faktor ředění.	Stanovení prvkového chemického složení. Charakterizace krystalové struktury. Rozlišení mezi azbestem a neazbestem je možné, ale ne vždy jednoznačné na základě morfologie. Různé postupy, způsob přípravy a někdy různá kritéria počítání.	ISO 10312 [4] ISO 13794 [68] NF X 43-050 [45] EPA/540/290/005a [69] ASTM 5755-95 [6] NIOSH 7402 [70] ISO 22262-1 [41]

Pozn.: PCM – Mikroskopie fázového kontrastu. Tato metoda není uvedena v textu, protože je určena pouze k analýze vzorků vzduchu a navíc neumožňuje určit minerální povahu vláken.

5 Vlastní popis metodického postupu

Metodický postup vznikl na základě syntézy poznatků získaných při analýze existujících právních a metodických dokumentů, především pak analytických technik používaných pro studium azbestů. Obecně by měla analýza vždy obsahovat důkladné prohlédnutí vzorku při zvětšení malém (pouhým okem a stereomikroskopem), středním (optická mikroskopie) a vysokém (elektronová mikroskopie). Pro jednoznačnou identifikaci azbestu musí být použita technika založená na určení strukturních a/nebo chemických vlastností určených přímo na sledovaném vlákně. Pro doplnění získaných informací může být následně použita některá z doplňkových technik uvedených v kapitole 4.4. Obecné schéma doporučeného postupu analýzy hornin a drceného kameniva na přítomnost azbestových vláken je uvedena na Obr. 14.



Obr. 14. Vývojový diagram doporučeného postupu analýzy přítomnosti azbestových vláken v horninách a drceném kamenivu pro střední a vysoký stupeň zvětšení pozorovaného objektu.

5.1 Analýza optickou polarizační mikroskopií (OPM)

Tato metoda vychází z normy ISO 22262-1 [41] (relevantní část) a referenčního dokumentu HSG 248 (příloha 2) [42]. Po důkladném prozkoumání vzorku pouhým okem a s použitím stereomikroskopu dochází k manuálnímu drcení vzorku. Část drtě je použita k provedení analýzy pomocí optického polarizačního mikroskopu. Zbytek drtě poslouží pro další analýzu s využitím mikroskopie s vyšším rozlišením (elektronová mikroskopie).

Identifikace azbestu pomocí OPM je založena na principech optické krystalografie. Identifikace vlákna vyžaduje vyhodnocení následujících optických vlastností minerálů při různých konfiguracích optického mikroskopu: morfologie (všechny způsoby pozorování), barvy a případného pleochroismu (pouze jeden polarizátor), dvojlomu (zkřížené polarizátory), charakteru zóny (zkřížené polarizátory s kompenzátorem prvního řádu) a indexu lomu (pomocí objektivu s disperzním barvením).

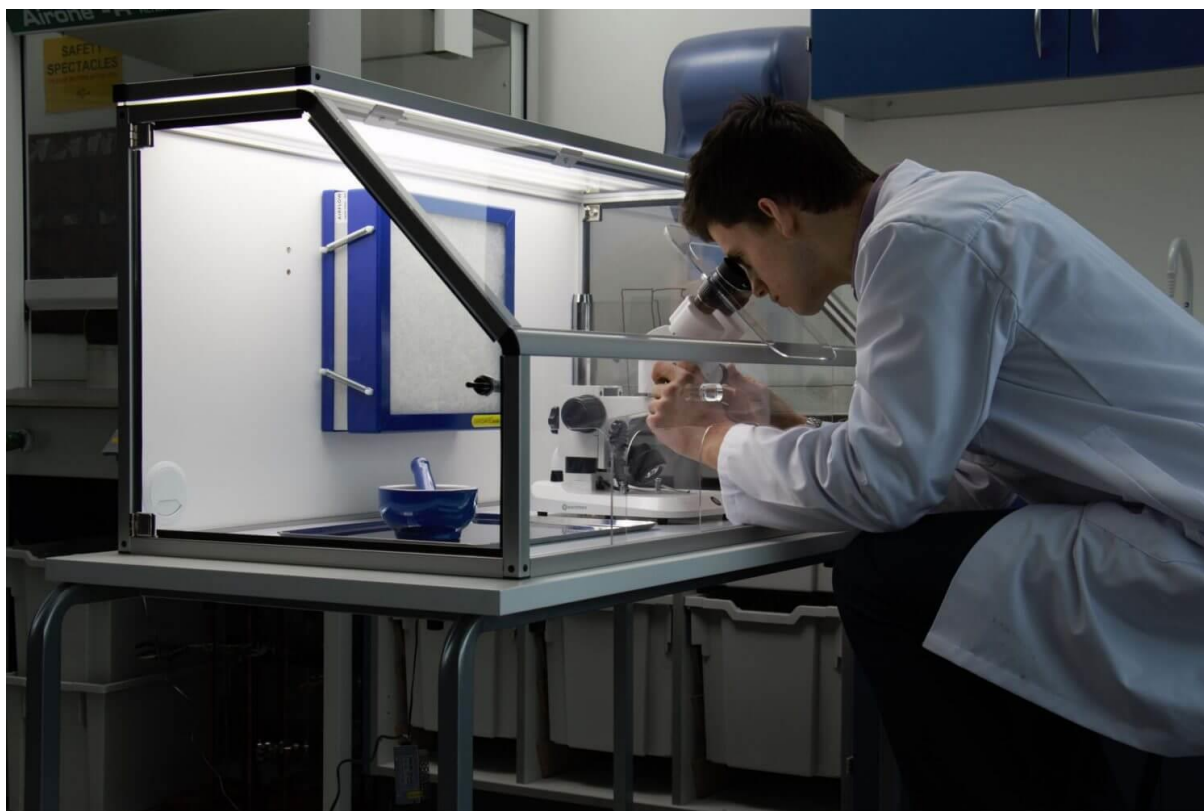
5.1.1 Přístroje a vybavení

Binokulární stereomikroskop – nezbytný pro počáteční pozorování vzorku, které je prováděno při pracovním zvětšení v rozsahu 10x až 40x.

Optický polarizační mikroskop (OPM) – musí být konfigurován tak, aby umožňoval osvětlení Köhlerova typu. K tomu je nezbytné:

- a) Zdroj světla s modrým filtrem;
- b) Světelný kondenzor s numerickou clonou větší nebo rovnou hodnotě uvedené na použitých objektivěch, který je umístěný pod pracovním stolkem;
- c) Nastavitelná kolektorová (plní) clona;
- d) Okulár(y) s nitkovým křížem umožňující optickou korekci;
- e) Objektivy se zvětšením 4x, 10x a 40x, nebo podobných zvětšení;
- f) Polarizátor a vyjímatelný analyzátor s polarizačními rovinami orientovanými souhlasně s nitkovým křížem a vzájemně svírajícími 90°;
- g) Zásuvný prostor mezi polarizátorem a analyzátozem, umožňující zasunutí kompenzační destičky pod úhlem 45° vůči rovinám polarizace;
- h) Vyjímatelnou kompenzační destičku s fázový zpožděním přibližně 530 nm s vyznačením maxima;
- i) Objektiv s disperzním barvením (dispersion staining-DS) se zvětšením 10x nebo 40x nebo ekvivalentní;
- j) Otáčecí pracovní stůl, jehož střed rotace je centrován s optickými osami všech používaných objektivů.

Laminární box (flowbox) – musí být vybaven předfiltrem a HEPA filtrem a rychlost proudění v otvorech pro ruce musí být minimálně 0,5 m/s. Veškerá manipulace s nekrytými vzorky musí být prováděna v laminárním boxu se spuštěnou cirkulací, aby nedošlo ke kontaminaci pracovního prostředí nebo vzorků (Obr. 14).



Obr. 14. Ilustrační obrázek laminárního boxu s HEPA filtrem umožňující práci s binokulární lupou v uzavřeném ventilačním okruhu (foto Solotec Scientific Ltd).

Imerzní kapaliny (oleje) o známém indexu lomu – pro pozorování azbestových vláken v objektivu s barevným rozptylem (DS) jsou nezbytné imerzní kapaliny alespoň s následujícími indexy lomu (RI): 1,550; 1,605; 1,640; 1,670; 1,680 a 1,700.

Referenční standardy azbestu – za odpovídající referenční standardy lze považovat kombinaci sady SRM 1866 (chryzotil, krokydolit a amosit) v kombinaci se sadou SRM 1867 (tremolit, aktinolit a antofylit) amerického National Institute of Standards and Technology (NIST) nebo referenční sadu HSL037 britské Health and Safety Executive (HSE) obsahující chryzotil, krokydolit, amosit, tremolit, aktinolit a antofylit (Tabulky 3 a 4).

Tabulka 3. Optické vlastnosti referenčních standardů HSE sady HSL037.

Vlastnost	Chryzotil (Kanada)	Chryzotil (Zimbabwe)	Amosit	Krokydolit	Antofylit	Tremolit	Aktinolit
Barva	bílá	bílá	šedá-hnědá	modrá	bílá	bílá	světle zelená
Pleochroismus	chybějící	chybějící	velmi slabý	α -modrá/ γ -šedá	chybějící	chybějící	γ -zelená/ α -šedá
Dvojlom	nízký	nízký	střední	nízký	střední	střední	střední
Charakter zóny	+	+	+	-	+	+	+
Zhášení	přímé	přímé	přímé	přímé	přímé	přímé	přímé
γ	1,552	1,552	1,692	1,696	1,624	1,632	1,652
α	1,544	1,544	1,676	1,688	1,608	1,616	1,644

Tabulka 4. Optické vlastnosti referenčních standardů NIST sady SRM 1866 a sady SRM 1867.

Vlastnost	Chryzotil	Amosit	Krokydolit	Antofylit	Tremolit	Aktinolit
Barva	bílá	šedá-hnědá	modrá	světle hnědá	bílá	bílá
Pleochroismus	chybějící	velmi slabý	α -modrá/ γ -šedá	chybějící	chybějící	chybějící
Dvojlom	nízký	střední	nízký	střední	střední	střední
Charakter zóny	+	+	-	+	16,6°	15,9°
Zhášení	přímé	přímé	přímé	přímé	přímé	přímé
γ	1,556	1,701	*	1,636	1,634	1,639
α	1,549	1,679	*	1,615	1,606	1,613

Podložní sklička – rozměry 75 x 25 mm nebo ekvivalentní.

Krycí sklička – rozměry 22 x 22 mm nebo ekvivalentní. Tloušťka sklíček by měla odpovídat požadavkům pro jednotlivé objektivy. Pro většinu komerčně prodávaných objektivů je požadována tloušťka krycích sklíček 0,17 mm.

Vybavení pro manipulaci, zmenšování a dezintegraci vzorků:

- a) Laboratorní špachtle;
- b) Skalpel s výměnnými čepelemi;
- c) Preparační jehla;
- d) Štípací kleště;
- e) Pinzeta;
- f) Achátová třecí miska;
- g) Plastové uzavíratelné vzorkovnice.

Chemikálie

- a) Demineralizovaná nebo destilovaná voda;
- b) 3M kyselina chlorovodíková (volitelně).

5.1.2 Kontrola a seřízení OPM před jeho použitím

Pro zajištění odpovídacích výsledků analýzy v OPM je naprosto nezbytné správné nastavení mikroskopu. Každý analytik provádějící analýzu musí ovládat a plně chápat proceduru kontroly a seřízení OPM. Před započítím analytických prací (alespoň jednou denně) je nutné provést kontrolu a případně seřízení OPM. Jedná se především o:

- Nastavení vzdálenosti okulárů mezi zornicemi a dioptrické seřízení okulárů dle potřeb uživatele.
- Kontrola čistoty mikroskopu, a především optické soustavy. Pro čištění používejte ofukovací balónek, nebo v případě potřeby jemný papír vhodný na čištění optiky s roztokem (např. etanol).
- Kontrola vycentrování mikroskopu: Při otáčení pracovního stolku mikroskopu musí pozorovaný předmět zůstat ve středu nitkového kříže. Pokud se předmět během otáčení dostane mimo zorné pole, je nutné seřídít pracovní stůlek tak, aby jeho střed otáčení ležel v optické ose objektivů. Viz technická dokumentace používaného mikroskopu.

- Kontrola zhášení: OPM se skládá z jednoho analyzátoru (umístěného mezi okuláry a objektivu) a jednoho polarizátoru (umístěného pod deskou mikroskopu, nad světelným zdrojem). Polarizační filtry musejí být seřizené tak, aby jimi neprocházel světlo, jsou-li zkřížené. Pokud tomu tak není (zapnutý mikroskop, bez preparátu a se zasunutým analyzátozem), je nutné otočit polarizátor tak, aby světlo zcela zhasnulo.
- Köhlerovo nastavení, které, je-li správně provedené, svítí uceleně a v kontrastu s preparátem. Köhlerovo nastavení se provádí vždy pro objektiv, který je používán pro analýzu. Postup pro Köhlerovo nastavení je následující:
 - Zaostření na preparát s malým zvětšením (objektiv x4 nebo x10) se dvěma zcela otevřenými clonami (polní a aperturní). Polní clona se ovládá šroubem na podstavě mikroskopu; kontroluje velikost světelného pole, které dopadá na vzorek. Aperturní clona bývá zpravidla umístěna na kondenzoru; její nastavení se odvíjí od použitého objektivu a umožňuje kompenzovat krátkou ohniskovou vzdálenost některých objektivů.
 - Nastavení výšky kondenzoru: Zavřete polní clonu, tak abyste v zorném poli mikroskopu viděli polygonální útvar. Upravujte výšku kondenzátoru do té doby, dokud tento mnohoúhelník nebude co nejostřejší.
 - Centrace polní clony: Vycentrujte mnohoúhelník v zorném poli pomocí centrovacích šroubů kondenzoru. Může být jednodušší clonu zorného pole při centrování nechat otevřenou.
 - Otevření polní clony: Poté, co clonu vycentrujete, otevřete ji natolik, aby nebyla vidět v zorném poli mikroskopu (umístěte ji na samý vnější okraj zorného pole).
 - Seřízení a centrování zdroje světla: U některých mikroskopů může být nezbytné centrování vlákna pomocí centrovacích šroubů lampy a seřízení vzdálenosti lampy vůči kolektoru. Toto seřízení nezávisí na použitém mikroskopu.
 - Uzavřete aperturní clonu, abyste získali kontrast obrazu, pokud je to potřeba. Čím více je aperturní clona uzavřena, o to lepšího kontrastu dosáhnete. Čím více je aperturní clona otevřená, tím lepší bude rozlišení. Cílem tak je najít nejlepší poměr mezi kontrastem a rozlišením, který zajistí optimální podmínky pozorování.
 - Seřízení světelnosti: Obraz získaný dobře seřízeným Köhlerovým osvětlením může být příliš jasný. Pro správné nastavení světelnosti již nemanipulujte s clonami, čímž by došlo k znehodnocení dosavadního nastavení, ale snižte intenzitu světelného zdroje.

5.1.3 Pořadí analytických kroků

Identifikace azbestových vláken by měla být prováděna v následujících krocích:

- a) předběžná vizuální prohlídka celého vzorku za účelem posouzení typu vzorku a požadované úpravy vzorku (je-li třeba). Kde je to možné, odeberte v této fázi reprezentativní podvzorek pro analýzu OPM;
- b) provedení požadované úpravy vzorku za účelem uvolnění nebo izolace vláken;
- c) provedení podrobného a důkladného prohlédnutí vzorku pod stereomikroskopem za účelem nalezení podezřelých typů vláken;

- d) umístění podezřelých vláken do odpovídajících imerzních kapalin na mikroskopická sklíčka;
- e) identifikace jednotlivých vláken pomocí určení optických vlastností v OPM.

5.1.4 Počáteční prohlédnutí vzorku a odběr jednoho či více podvzorků

Předběžná vizuální prohlídka by měla být provedena pozorováním pouhým okem a následně pomocí stereomikroskopu. Její součástí je makroskopický popis vzorku.

Během předběžné prohlídky vzorku se sleduje homogenita vzorku, možná přítomnost dílčích vrstev, odlišné složky v jednotlivých vrstvách a identifikuje se možná přítomnost vláken. Ve výchozím nastavení, pokud je více vrstev jasně identifikovatelných a oddělitelných, analytik každou vrstvu popisuje a analyzuje samostatně.

5.1.5 Manuální drcení

Poté, co provede makroskopický popis vzorku, může analytik OPM přistoupit k manuálnímu drcení podvzorků, odebraných pod binokulárním stereomikroskopem, pomocí příslušného nástroje (podle typu vzorku: skalpel, laboratorní špachtle, třecí miska). Na podrcených podvzorcích bude následně provedena analýza pomocí OPM a příprava podvzorků pro analýzu pomocí TEM. Počet podvzorků odebraných před ručním drcením by měl být takový, aby byl pro daný vzorek reprezentativní. Manuální drcení musí být prováděno v laminárním boxu.

Cílem manuálního drcení je zmenšit podvzorek (podvzorky) na jemnozrnnou substanci za co nejmenšího použití hrubé síly tak, aby nedocházelo k nadměrnému vytváření štěpných úlomků.

Metody drcení seřazené v pořadí od nejmenšího rizika tvorby štěpných úlomků:

- seškrábání skalpelem,
- rozdrcení špachtlí,
- ruční drcení v hmoždíři.

Je velmi důležité dbát u každého vzorku na to, aby byla použita vždy ta nejšetrnější možná metoda, protože při této mechanické činnosti může dojít k nechtěnému uvolnění dlouhých částic. Tyto potom budou určeny jako vlákna, i když ve skutečnosti odpovídají štěpným úlomkům a o „opravdová“ azbestová vlákna se nejedná.

Po drcení se může analytik OPM, v případě obsahu uhličitánových složek (kalcit), rozhodnout pro provedení úpravy kyselinou chlorovodíkovou (3M HCl) a následnou filtraci (tyto dva kroky nejsou standardně prováděny). Tuto úpravu je nutno zaznamenat do závěrečného protokolu ze zkoušky (viz kapitola 5.4).

5.1.6 Příprava vzorku za účelem provedení OPM analýzy

Nadrcený podvzorek se pečlivě prohlédne pod stereomikroskopem s cílem nalézt azbestová vlákna, která budou následně pozorována v OPM. Na podložní sklíčko se podle předpokládaného typu azbestového vlákna nanese jedna kapka imerzní kapaliny o odpovídajícím indexu lomu. Pro vlákna podobná chryzotilu se nakape kapalina s indexem lomu 1,550. Pokud se předpokládá přítomnost amozitu, použije se kapalina s indexem lomu 1,67 a/nebo 1,68. Pokud se předpokládá přítomnost krokydolitu, použije se kapalina s indexem lomu 1,70. Pokud se předpokládá přítomnost antofylitového azbestu nebo tremolitového azbestu, použije se kapalina s indexem lomu 1,605. Pro identifikaci aktinolitového azbestu se používá imerzní kapalina s indexem lomu

1,63 a/nebo 1,64. Po nakápnutí imerzní kapaliny je odebráno malé množství podrceného podvzorku (dle potřeby pod stereomikroskopem) a pomocí relevantního nástroje (pinzety, skalpelu apod.) je přenesena do imerzní kapaliny na podložním sklíčku. Na takto vytvořený přípravek je opatrně položeno krycí sklíčko. Dle potřeby může být přikápnuto menší množství imerzní kapaliny. Při tomto úkonu je nutno dávat pečlivý pozor, aby nedošlo ke kontaminaci nepoužité imerzní kapaliny částicemi vzorku!

Nástroje použité při přípravě je nutné pečlivě očistit vodou s čisticím prostředkem. Po každém vzorku je nutno vyčistit také pracovní plochu, např. pomocí vlhčených ubrousků.

5.1.7 Analýza OPM

Preparáty na podložním sklíčku připravené v předchozím kroku jsou podrobeny pozorování v OPM. Při tomto procesu je nutné identifikovat všechny druhy vláken, které jsou ve vzorku přítomny. Nejsou-li ve vzorku nalezena a jednoznačně identifikována azbestová vlákna, je nutné vložit dostatečné množství nadrceného podvzorku do popsaných vzorkovnic a po přípravě je analyzovat na elektronovém mikroskopu.

Vlákna je nutné pozorovat s různým nastavením optické soustavy a vyhovět všem identifikačním kritériím, tak aby mohla být vlákna jasně určena. Jedná se především o posouzení těchto vlastností:

- a) Morfologie – pozorování ve všech typech nastavení;
- b) Barva a pleochroismus – pozorování s jedním polarizátorem;
- c) Hodnota dvojlomu – pozorování interferenčních se zkříženými polarizátory;
- d) Typ zhášení – zkřížené polarizátory;
- e) Charakter zóny (ráz délky) – zkřížené polarizátory se zařazenou destičkou 530 nm;
- f) Index lomu – objektiv s disperzním barvením (DS).

Získané výsledky pro všechny uvedené vlastnosti musí korespondovat s vlastnostmi uvedenými pro jednotlivé typy azbestu v Tabulkách 3 a 4. Podrobná fotodokumentace k jednotlivým, níže diskutovaným vlastnostem je uvedena, například, v příloze normy ISO 22262-1 [41].

Morfologie

V případě hornin a kameniva je pečlivá analýza morfologie vláken pomocí OPM zvláště důležitou etapou. Na rozdíl od stavebních a jiných materiálů se záměrně přidanými azbesty, jsou v horninách velmi často přítomné amfiboly neazbestiformního typu. Je tak velmi běžné, že se analytik setká s protaženými minerálními částicemi neazbestiformních amfibolů sloupcovitého či jehlicovitého tvaru (odpovídající často štěpným úlomkům), které z optického hlediska mají vlastnosti velmi podobné vlastnostem azbestových amfibolů.

Pro stanovení přítomnosti azbestu v hornině je nutné identifikovat vlákna splňující kritéria uvedená v definici azbestového vlákna uvedená v kapitole 2 v sekci Definice pojmů.

Pro rozlišení štěpných úlomků od azbestových vláken lze postupovat podle metodiky AD-LAB zmíněné v kapitole 4.5. Ta je pro optickou mikroskopii založena na sledování morfologických kritérií uvedených v normě ISO 22262-1 [41]. Podle ní se v optickém mikroskopu vláknitý habitus nejčastěji projevuje následujícími charakteristikami:

- a) Přítomnost vláken s poměrem stran 20:1 nebo vyšší u vláken delších než 5 μm ;

- b) Schopnost podélného štěpení na velmi tenké fibrily o tloušťce menší než 0,5 μm ;
- c) Paralelní vlákna vyskytující se ve svazcích;
- d) Svazky vláken zobrazující rozevřené konce;
- e) Přítomnost zvlněných vláken.

Barva a pleochroismus

Barva a pleochroismus jsou pozorovány s jedním polarizátorem. Z amfibolových minerálů jsou výrazný pleochroismus a barva typické především pro krokydolit, který má intenzivně modrou barvu při orientaci vláken rovnoběžně se směrem kmitání polarizátoru. Ta se mění na světle modrou až šedou, je-li vlákno orientováno protažením kolmo na rovinu kmitu. Aktinolit, v závislosti na koncentraci železa, může vykazovat zelenou barvu, když jsou vlákna rovnoběžná se směrem kmitu polarizátoru, a mění se na šedou nebo nažloutlou barvu, když jsou vlákna kolmá ke směru polarizátoru.

Dvojlom

Pozorujeme-li při zkřížených polarizátorech anizotropní minerál, dochází při různé orientaci minerálu vůči rovinám polarizace k různému fázovému posunu, který se projevuje interferenčními barvami. Tyto interferenční barvy závisí na tloušťce částice, dvojlomu a orientaci. U azbestů obvykle pozorujeme tzv. nízké interferenční barvy odpovídající prvnímu řádu, protože azbestová vlákna mají velmi malou tloušťku a poměrně malé hodnoty dvojlomu.

Mezi zkříženými polarizátory by mělo být jasně viditelné azbestové vlákno zarovnané pod úhlem 45° ke směru vibrační polarizátoru. Chryzotil má nízký dvojlom a dává šedou barvu pro tenká vlákna a bílou barvu nebo vyšší barvy prvního (nebo dokonce druhého) řádu pro silné svazky vláken. Krokydolit má nízký dvojlom a anomální interferenční barvy způsobené silnou absorpcí v oblasti viditelného světla. Amosit má mírný dvojlom, dává bílé interferenční barvy pro tenká vlákna a vyšší barvy prvního nebo druhého řádu pro silná vlákna. Tremolit, aktinolit a antofylit podobně vykazují mírný dvojlom.

Vlákna s proměnlivou tloušťkou, například s klínovitým průřezem, budou po své délce vykazovat paralelní barevné pásy, které představují nižší interferenční barvy pro postupně tenčí části.

Úhel zhášení

Při otáčení pracovního stolku mikroskopu o 360°, azbestové vlákno pozorované mezi zkříženými polarizátory zcela zhasne, neboli zhasne ve čtyřech polohách orientovaných kolmo na sebe, zatímco pod úhlem 45° k poloze zhasnutí by měly být viditelné interferenční barvy. Mnoho vláken, včetně většiny azbestů, vykazuje zhášení rovnoběžné, to znamená, že zhasne, když je orientováno rovnoběžně se směry vibrační polarizátoru nebo analyzátoru. Chryzotil, amosit, krokydolit a antofylit vykazují paralelní zhášení. Tremolit a aktinolit mohou vykazovat rovnoběžné až šikmé zhášení v závislosti na orientaci a krystalické povaze vlákna. Vysoce azbestiformní vlákna těchto amfibolů mohou vykazovat rovnoběžné zhášení ve všech osových orientacích. Vlákna s vysokým poměrem stran mohou vykazovat šikmé zhášení. Tremolit a aktinolitová vlákna s nízkým obsahem železa, která vykazují pouze rovnoběžné zhášení, nelze jednoznačně odlišit od antofylitu. V těchto případech může být spolehlivé rozlišení mezi

antofylitem a buď tremolitem nebo aktinolitem možné pouze zkoumáním složení vláken pomocí SEM nebo TEM.

Charakter zóny

Charakter zóny popisuje vztah mezi délkou vlákna a optickými vlastnostmi. Pokud je směr kmitu s vysokým indexem lomu rovnoběžný s dlouhou osou, pak je charakter zóny vlákna pozitivní; pokud je směr kmitu s nízkým indexem lomu rovnoběžný s dlouhou osou, vlákno je popsáno jako negativní. V nastavení se zkříženými polarizátory a kompenzační destičkou se zpožděním 530 nm, vloženou pod úhlem 45° vůči směru kmitu rovin polarizátoru a analyzátoru, lze charakter zóny určit pozorováním barev vláken, která dříve dávala šedé nebo bílé interferenční barvy prvního řádu mezi zkříženými polarizátory. U retardační desky s pomalým směrem (obvykle vyznačeným) ve směru severovýchod–jihozápad jsou pozorované barvy prvního řádu následující:

Pozitivní vlákno – modrozelená při orientaci vlákna severovýchod–jihozápad,
– oranžovožlutá při orientaci severozápad–jihovýchod.

Negativní vlákno – oranžovožlutá při orientaci vlákna severovýchod–jihozápad,
- modrozelená při orientaci severozápad–jihovýchod.

Krokydolit je jediný typ azbestu, který má negativní charakter zóny.

Index lomu

Indexy lomu azbestového vlákna se určují vložením čistého odděleného vlákna do kapaliny o známém indexu lomu a jeho orientací buď paralelně, nebo kolmo ke směru kmitu polarizátoru. Provádí se jedno nebo více pozorování, aby se určilo, zda je index lomu vlákna vyšší, stejný nebo nižší než index lomu imerzní kapaliny.

Při tomto nastavení je nutné odstranit z dráhy paprsku světla všechny filtry kromě korekčního filtru pro denní světlo a polarizátoru. Aby bylo možné pozorovat barvy disperzního barvení je nutné zařadit objektiv pro disperzní barvení a použít imerzní kapalinu s indexem lomu blízkým indexu lomu vlákna.

Rozdíly v disperzi mezi částicemi a kapalinami znamenají, že i když se indexy lomu shodují na jedné vlnové délce, na jiných mohou být zcela odlišné. To vede k barevným efektům na rozhraní částice-kapalina, když jsou vlákna pozorována v kapalinách s odpovídajícím indexem lomu pomocí bílého světla. V praxi je nejjednodušší pozorovat malé jasné částice a barvy na černém pozadí; těchto podmínek je dosaženo při Köhlerově osvětlení. Barvy pozorované na rozhraní částice-kapalina závisí na přesné vlnové délce, při které se shodují index lomu kapaliny a index lomu vláken. Když je shoda indexu lomu na vlnové délce 589,3 nm (D-čára sodíku), barva na rozhraní částice-kapalina je tmavě modrá-purpurová. U centrálního zastavovacího disperzního barvení pozorovaná barva ukazuje, jak blízko a ve kterém směru se index lomu částice liší od indexu lomu imerzního média:

- (a) Index lomu vlákna >> Index lomu kapaliny: Bílá
- (b) Index lomu vlákna > Index lomu kapaliny: Fialovo-červená/oranžová/žlutá
- (c) Index lomu vlákna = Index lomu kapaliny: Tmavě modrá/purpurová
- (d) Index lomu vlákna < Index lomu kapaliny: Modrá/Modrozelená
- (e) Index lomu vlákna << Index lomu kapaliny: Bílá

5.1.8 Aplikace vzorku do vzorkovnic pro přípravu preparátu pro analýzu na elektronovém mikroskopu

Pro přípravu vzorku na analýzu na elektronovém mikroskopu vloží analytik část zbývající drti do jedné nebo více vzorkovnic identifikovaných podle počtu připravených podvzorků, které mají být provedeny. Podvzorku ve vzorkovnici musí být takové množství, aby mohla být provedena analýza TEM při zachování stanoveného detekčního limitu. Minimální požadované množství hmoty pro preparát (tedy na vzorkovnici) jsou 2 gramy.

5.2 Analýza TEM

Metoda analýzy pro stanovení azbestových vláken vychází z normy ISO 22262-1 [41] a normy NFX 43-050 [45] a dále se opírá o petrografické principy a mineralogickou klasifikaci podle Mezinárodní mineralogické asociace (International Mineralogical Association, dále jen IMA) [71].

5.2.1 Přístroje a vybavení

Transmisní elektronový mikroskop

Je vyžadován TEM umožňující pracovat při urychlovacím napětí 80-120 kV. Dále musí mít systém usměrnění paprsku a kondenzorové čočky schopné vytvořit elektronovou svazek o průměru menším než 250 nm.

Energiově disperzní analyzátor

TEM musí být vybaven energiově disperzním rentgenovým analyzátozem schopným dosáhnout rozlišení lepšího než 170 eV (FWHM) na píku MnK α . Vzhledem k obecně známé nižší citlivosti detektorů EDS v oblasti nízkých energií je nutné zajistit takovou konfiguraci TEM a EDS, která umožňuje získání dostatečně výrazného spektra sodíku vůči pozadí, a to i při snímání úzkým svazkem z velmi malého vlákna.

Vakuová napařovací aparatura

Pro vakuové nanášení uhlíku pro přípravu uhlíkem potažených mřížek se použije vakuová napařovací aparatura schopná vytvořit vakuum lepší než 0,013 Pa. Tato aparatura není nutná, pokud laboratoř nakupuje mřížky, které jsou již potažené uhlíkovou vrstvou.

Kalibrační mřížky

Pro kalibraci systému EDS jsou nutné mřížky vzorků TEM připravené s nanesenými vlákny chryzotilu, amositu, krokydolit, tremolitu, aktinolit, antofylitu, richteritu/winchitu a mastku. Pro kalibraci rozlišení EDS je nezbytná mřížka se standardem minerálu s podstatným množstvím Mn (např. spessartin, rodochrozit). Pro kalibraci konstanty kamery pro interpretaci obrazců ED jsou vyžadovány mřížky s vakuově napařenými tenkými vrstvami zlata nebo hliníku nanesenými na uhlíkové filmy.

Jednorázové mikropipety

Mikropipety na jedno použití, schopné přenést objem přibližně 3 μ l na uhlíkem potaženou mřížku vzorků TEM.

5.2.2 Kalibrace a nastavení

Nastavení TEM

Před každou kalibrací, po výměně vlákna a před prováděním analýz je nutné provést kontrolu nastavení transmisního elektronového mikroskopu. Ta spočívá v níže uvedených krocích.

- a) Saturace vlákna – nastavení vysokého napětí tak, aby bylo vlákno plně saturováno.
- b) Nastavení elektronového děla: ověřit, zda je světelnost světelného paprsku správná, že změna velikosti průmětu paprsku nezpůsobuje žádné výrazné odklonění od středu, že je obraz stabilní a stálý při nastavování ostrosti.
- c) Posouvání obrazu během změny zvětšení: lze předpokládat například problém s nastavením kolony.
- d) Průmět svazku má elipsovitý tvar: lze předpokládat problém s astigmatismem kondenzátoru.
- e) Průmět svazku se při zužování vychyluje ze středu: lze předpokládat problém s centrováním clony kondenzátoru.
- f) Obraz je na monitoru stále rozmazaný, navzdory zcela přesnému nastavení: lze předpokládat problém s nastavením astigmatismu objektivu.

Pokud některé z výše uvedených nastavení nevyhovuje požadavkům, je nutné jej před činností na mikroskopu seřídit.

Rozměrové měření v TEM

Azbestová vlákna jsou, mimo jiné, definována rozměry a jejich poměrem. Tyto hodnoty je nutné získat měřením potenciálních vláken v mikroskopu. Z tohoto důvodu je nezbytné, aby zařízení, na kterém se měření provádí, bylo pravidelně kalibrováno. K tomuto účelu může být použita referenční síť nanesená na mřížce nebo certifikované mikrosféry o jasně definovaném průměru.

Energiově disperzní analytický systém (EDS)

Energiově disperzní systém analýzy, který se používá pro analýzy TEM, je kalibrován pomocí certifikovaných referenčních materiálů. Provádí se:

- a) Kontrola výkonnosti detektoru – provádí se na standardu krokydolit na vlákně o průměru nižším než 50 nm se svazkem elektronů nižším nebo rovným 250 nm. Kritérium shody výkonnosti detektoru je následující: čistá hodnota záznamů (intenzita) píku $K\alpha$ Na (integrál píku Na) je vyšší než 5 count/s a poměr vrcholu Na/pozadový šum je vyšší než 3.
- b) Kontrola rozlišení EDS – provádí se na standardu s obsahem Mn (např. spessartin, rhodonit, bustamit). Kritérium shody je následující: šířka v půli výšky píku $K\alpha$ Mn, která odpovídá rozlišení, musí být nižší než 170 eV, s varovnou mezí 150 eV. Je-li dosažena tato mez, musí být provedena opatření, jako například snížení frekvence kontrol.
- c) Kontrola správného fungování chemického analyzátoru – shoda chemického složení obsaženého v referenčních standardech s výsledky získanými z EDS. Je nutné zkontrolovat správnost měření minimálně pro Na, Al, Mg, Si, K, Ca, Fe. Tato kontrola se provádí pomocí chemické analýzy standardů známého chemického složení

obsahujících testované prvky. V rámci možností se použijí standardy azbestů, jejichž chemické složení je známo. Pro každý standard je nutné provést statisticky dostatečné množství měření.

- d) Detekce poruchy systému analýzy SDEX – Stanoví se intenzita píků mědi $K\alpha$ a $L\alpha$ na pouhlikované měděné mřížce. Poměr intenzity $Cu\ K/Cu\ L$, který se u jednotlivých systémů EDS liší, je v celé mřížce konstantní. Nárůst tohoto poměru v čase ukazuje na zhoršení stavu detektoru (způsobené znečištěním nebo degradací okénka).

Konstanta kamery

Elektronová difrakce je metoda, která umožňuje zkoumat krystalickou strukturu vzorku, a sice měření jednotlivých mezirovinných vzdáleností d_{hkl} . Tato kalibrace se provádí na certifikovaných mřížkách s naneseným zlatem nebo hliníkem.

Cílem kalibrace je upřesnit hodnoty d_{hkl} naměřené pomocí TEM v difrakci, vzhledem ke známým hodnotám. Hodnoty d_{hkl} různých difrakčních prstenců zlatého a hliníkového standardu jsou uvedeny v Tabulce 5.

Tabulka 5. Konstanta kamery ED (R je poloměr difrakčního prstence).

Standard	Millerovy symboly (hkl)	Vzdálenost atomárních rovin $d_{hkl} = a/\sqrt{[(h^2+l^2+k^2)]}$	Konstanta kamery λL
Au	111 (1. difrakční prsteneček)	2,355 Å	2,355 * R
	200 (2. difrakční prsteneček)	2,039 Å	2,039* R
	220	1,442 Å	1,442* R
	311	1,230 Å	1,230* R
Al	111	2,333 Å	2,333 * R

Pro kalibraci se upřednostňují obrazce prstencové difrakce, jelikož umožňují odhalit astigmatismus difrakčních čoček. Při použití bodového difraktogramu může dojít k maskování astigmatismu v závislosti na orientaci skvrn vzhledem ke směru astigmatismu. Zlatý standard umožňuje opravit nejistoty způsobené používáním odlišných nástrojů nebo jinými pracovními podmínkami.

5.2.3 Příprava vzorků

Prvotní příprava drcením podvzorku se provádí (a je popsána) v rámci analýzy OPM. Podrcený podvzorek umístěný v popsané vzorkovnici je doplněn menším množstvím demineralizované vody tak, aby výsledná koncentrace suspenze odpovídala odpovídajícímu pokrytí mřížky materiálem. Odpovídající plošné pokrytí mřížky materiálem by se mělo pohybovat mezi 6 a 40 %. Vzorkovnice s podvzorkem je umístěna na tři minuty do ultrazvukové lázně. Poté se suspenze ve vzorkovnici zvíří protřepáním a mikropipetou se přenesou jedna kapka o objemu 3 μ l na připravenou mřížku. Pro rychlejší schnutí lze použít ohřívací lampu, kterou je třeba umístit 15 cm nad mřížku.

5.2.4 Kvalitativní analýza TEM

Před vlastní analýzou je nutné prohlédnout mřížku s preparátem pomocí TEM při malém zvětšení (mezi 51 a 1250), a rozhodnout, zda je mřížka použitelná. K vyřazení mřížky musí dojít v následujících případech:

- Špatně nanesená uhlíková vrstva (například: černé zakalení).
- Více než polovina okének je poškozená.
- Rozmístění částic na mřížce je velmi nerovnoměrné.
- Míra zastínění není mezi 6 % a 40 %.

V případě vyřazení mřížky je nutné připravit mřížku novou.

Pokud je mřížka přijata jako splňující výše popsaná kritéria, může být zahájena analýza, která se provádí při zvětšení 10 000 až 20 000x. Analýza bývá zpravidla kvalitativní, to znamená, že výsledek analýzy udává přítomnost či absenci pozorovaných vláken i jejich minerální identifikaci.

Pokud přípravná mřížka vyhovuje mírou zastínění a analytik během analýzy pozoruje v průměru méně než jedno vlákno na okénko, musí konstatovat, že vlákna jsou přítomna ve stopovém množství, to znamená v množství, které je menší než 0,1 %.

Při analýze azbestu pomocí TEM je nutné stanovit vlastnosti pozorovaného vlákna dané morfologií, elektronovou difrakcí a analýzou energiově disperzní spektroskopie (EDS).

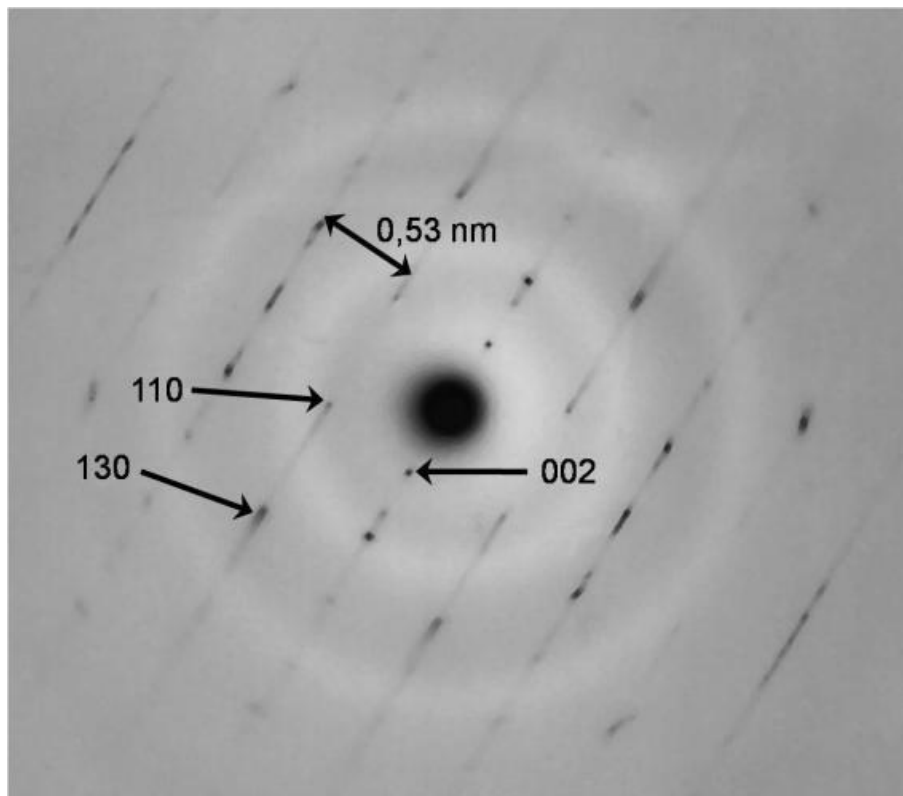
Pro rozlišení štěpných úlomků od azbestových vláken lze postupovat podle metodiky AD-LAB (2021) zmíněné v kapitole 4.5. Ta je pro TEM založena na sledování morfologických kritérií uvedených v normě ISO 22262-1 [41] a na morfologických a difrakčních vlastnostech stanovených Van Ordenem [59].

Na úrovni morfologie: Během analýzy jsou vyhledávány protažené minerální částice, které mají poměr délka/šířka větší než 3. Pro stanovení přítomnosti azbestu v hornině je nutné identifikovat vlákna splňující kritéria uvedená v definici azbestového vlákna v kapitole 2 v sekci Definice pojmů. Z dalších vlastností jde o rozlišení trubicových tvarů (chryzotil) od netrubicových tvarů, zvlněný charakter vlákna, vnitřní difrakční kontury a podobně.

Dle požadavků na analýzu, může být morfologická analýza doplněna o pozorování několika doplňkových kritérií. Pokud je cílem analýzy rozlišení azbestových vláken od štěpných úlomků, pečlivá analýza morfologie vláken umožní v mnohých případech zjistit původ struktur (tj. odlišit štěpné úlomky vzniklé desintegrací větších sloupcovitých krystalů od azbestiformních vláken).

Na úrovni elektronové difrakce: Technika ED může být prováděna jako kvalitativní nebo kvantitativní. Kvalitativní ED sestává z vizuálního zkoumání, obecných charakteristik difrakčního obrazce z náhodně orientovaného vlákna. Tato technika spolehlivě funguje pro difrakční obrazce získané z vláken s válcovou symetrií, jako je chryzotil, které se při naklonění vláken kolem jejich os nemění. Pro vlákna, která nemají válcovou symetrii (amfiboly), lze kvantitativně interpretovat pouze difrakční obrazce získané v uspořádání, kdy je vlákno orientováno hlavní krystalografickou osou paralelně se směrem dopadajícího elektronového paprsku. Stanovení kvantitativní ED vyžaduje provedení poměrně komplikovaného postupu, a proto je v rutinní praxi využívána spíše ojediněle.

V běžné rutinní praxi se sleduje především bod difrakce d002 chryzotilu, umístěný na obou stranách středového bodu a má hodnotu 0,73 nm. Z jiného hlediska všechny azbesty (chryzotil a amfibolové azbesty) mají svou difrakční osnovu rovin s rozestupem 0,53 nm (Obr. 15). Difrakční obrazec azbestových vláken (chryzotil a amfibolový azbest) často obsahuje znaky dvojčatění krystalů, které se projevuje dvěma či třemi body v řadě. Rozlišení antofylitu od cummingtonitu nebo gruneritu versus fero-antofylitu může vyžadovat dodatečnou analýzu kvantitativní difrakcí v osově zóně, pokud nejsou k dispozici bližší informace o varietě vláken očekávaných v testovaném vzorku.



Obr. 15. Difrakční obrazec elektronové difrakce chryzotilu (podle ISO 22262-1 [41]).

Na úrovni analýzy rentgenové energiově disperzní spektroskopie (EDS): Při analýze vláken je nutné získávat chemické spektrum v oblasti, kde nedochází ke kontaktu svazku elektronů s jinými okolními materiály. Pro chemickou identifikaci vláken se získané výsledky porovnávají se spektry standardů. V případě amfibolových azbestů je účelné zanést výsledky do souboru MS Excel Andrew Lococka, který je založen na klasifikaci IMA [71] a je v aktuální verzi volně dostupný na internetu.

5.3 Analýza SEM

Metoda analýzy SEM pro stanovení azbestových vláken vychází z normy ISO 22262-1 [41]. Bližší podrobnosti týkající se identifikace minerálních vláken, včetně azbestových vláken, pomocí SEM jsou uvedeny v ISO 14966:2002 [44]. Na základě zhodnocení současného stavu poznání uvedeného v obecné části je nutno konstatovat, že analýza azbestových vláken v horninách s využitím SEM by měla být chápána jen jako méně vhodná alternativa k analýze TEM. Vždy

pokud to bude možné, se doporučuje upřednostnit analýzu TEM, jejíž výsledky v horninách jsou průkaznější.

5.3.1 Přístroje a vybavení

Skenovací elektronový mikroskop

Je vyžadován skenovací elektronový mikroskop s urychlovacím napětím alespoň 20 kV.

Energiově disperzní rentgenový analyzátor

SEM musí být vybaven energiově disperzním rentgenovým analyzátozem schopným dosáhnout rozlišení lepšího než 170 eV (FWHM) na píku $MnK\alpha$. Vzhledem k obecně známé nižší citlivosti detektorů EDS v oblasti nízkých energií je nutné zajistit takovou konfiguraci SEM a EDS, která umožňuje získání dostatečně výrazného spektra sodíku vůči pozadí, a to i při snímání úzkým svazkem z velmi malého vlákna.

Vakuová napařovací aparatura

Pro vakuové nanášení uhlíku pro přípravu uhlíkem potažených mřížek se použije vakuová napařovací aparatura schopná vytvořit vakuum lepší než 0,013 Pa.

5.3.2 Kalibrace a nastavení

Nastavení SEM

Před každou kalibrací a před prováděním analýz je nutné provést kontrolu nastavení skenovacího elektronového mikroskopu v souladu s návodem mikroskopu.

Rozměrové měření v SEM

Azbestová vlákna jsou mimo jiné definována rozměry a jejich poměrem. Tyto hodnoty je nutné získat měřením potenciálních vláken v mikroskopu. Z tohoto důvodu je nezbytné, aby zařízení, na kterém se měření provádí, bylo pravidelně kalibrováno.

Energiově disperzní analytický systém (EDS)

Energiově disperzní systém analýzy, který se používá pro analýzy SEM, je kalibrován pomocí certifikovaných referenčních materiálů. Provádí se:

- a) Kontrola rozlišení EDS – provádí se na standardu s obsahem Mn (např. spessartin, rodonit, bustamit). Kritérium shody je následující: šířka v půli výšky píku $K\alpha$ Mn, která odpovídá rozlišení, musí být nižší než 170 eV.
- b) Kontrola správného fungování chemického analyzátoru – shoda chemického složení obsaženého v referenčních standardech s výsledky získanými z EDS. Je nutné zkontrolovat správnost měření minimálně pro Na, Al, Mg, Si, K, Ca, Fe. Tato kontrola se provádí pomocí chemické analýzy standardů známého chemického složení obsahujících testované prvky. V rámci možností se použijí standardy azbestů, jejichž chemické složení je známo. Pro každý standard je nutné provést statisticky dostatečné množství měření.

5.3.3 Příprava vzorků

Prvotní příprava drcením podvzorku se provádí (a je popsána) v rámci analýzy OPM. Na grafitový terčík nebo oboustrannou pásku se umístí menší množství drceného podvzorku tak, aby nedošlo k přehučení vzorku na terčíku a jeho případnému odpadávání. Jsou-li ve

stereomikroskopu pozorována vlákna, je nutné je separovat a upevnit na samostatný grafitový terčík nebo oboustrannou lepící pásku na terčíku. Poté se terčík se vzorkem umístí do vakuové napařovací aparatury, kde je potažen tenkou vrstvou uhlíku, případně jinými kovy (zlato, paladium apod.).

5.3.4 Kvalitativní analýza SEM

Před vlastní analýzou je nutné prohlédnout terčík s preparátem pomocí SEM při malém zvětšení. Při analýze azbestu pomocí SEM je nutné stanovit vlastnosti pozorovaného vlákna dané morfologií a analýzou energiově disperzní spektroskopie (EDS).

Na úrovni morfologie: Během analýzy jsou pozorovány protažené minerální částice, které mají poměr délka/šířka větší než 3. Jde především o rozlišení trubicových tvarů (chryzotil) od netrubicových tvarů. Dle požadavků na analýzu, může být morfologická analýza doplněna o pozorování několika doplňkových kritérií. Pokud je cílem analýzy rozlišení azbestiformních vláken od štěpných úlomků, pečlivá analýza morfologie vláken umožní v mnohých případech zjistit původ struktur (struktury vycházející ze štěpných úlomků nebo azbestiformní facie).

Na úrovni analýzy rentgenové energiově disperzní spektroskopie (EDS): Při analýze vláken je nutné získávat chemické spektrum v oblasti, kde nedochází ke kontaktu svazku elektronů s jinými okolními materiály. Pro chemickou identifikaci vláken se získané výsledky porovnávají se spektry standardů. V případě amfibolových azbestů je účelné zanést výsledky do souboru MS Excel Andrew Lococka, který je založen na klasifikaci IMA [71] a je v aktuální verzi volně dostupný na internetu.

5.4 Protokol o výsledcích analýzy

O výsledku stanovení přítomnosti azbestových vláken v horninách vypracovává zkušební laboratoř protokol o zkoušce, který musí obsahovat následující informace: (1) jednoznačné identifikační číslo protokolu, (2) jméno a adresu zkušební laboratoře a adresu místa, kde byla zkouška provedena, pokud se liší od sídla zkušební laboratoře, (3) jméno a adresu zákazníka, (4) jednoznačné identifikační označení analyzovaného vzorku, (5) specifikaci analyzovaného vzorku (druh horniny, stručný popis vzhledu, zrnitost kameniva apod.), (6) datum dodání vzorku do laboratoře, datum přípravy a analýzy vzorku, (7) způsob přípravy podvzorku (seškrábání skalpelem, drcení špachtlí, drcení v hmoždíři apod.), (8) přehled a popis použitých zkušebních metod s odkazy na normativní dokumenty, pokud je na nich zkušební postup založen, (9) počet preparátů, použitých pro analýzu pomocí OPM a elektronové mikroskopie (SEM nebo TEM), (10) výsledek analýzy, tj. zda byl či nebyl azbest identifikován a mineralogickou specifikaci typu azbestu, pokud byl azbest zjištěn.

Protokol by měl rovněž obsahovat fotodokumentaci, zejména v případě pozitivního výsledku analýzy. Může být rovněž doplněn osvědčením (protokolem) o odběru vzorku, pokud je tento k dispozici.

Protokol o zkoušce musí dále obsahovat podpis (podpisy) a postavení osoby (osob), odpovědných za zkoušení a datum vystavení protokolu. Protokol má rovněž zřetelně uvést, že celý nebo jeho jednotlivé části nesmějí být reprodukovány bez písemného souhlasu zkušební laboratoře.

6 Požadavky na odbornou způsobilost subjektů provádějících analýzy

Provádění laboratorní analýzy hornin na přítomnost azbestových vláken klade na laboratoře vysoké nároky v oblasti řízení kvality, laboratorního vybavení i zkušeností laboratorního personálu. Pro zajištění hodnověrnosti výsledků analýz je proto nutné, aby organizace provádějící odběr vzorků disponovala zavedeným a schváleným systémem managementu kvality dle normy ČSN EN ISO/IEC 17025 [72], a aby měla akreditovány zkoušky v odpovídajícím rozsahu pro horninovou matici. Akreditace zkoušek pro jiné typy matrice nelze považovat za dostačující.

Analýza horninových materiálů s možným obsahem azbestových vláken v souladu s tímto metodickým postupem vyžaduje, mimo jiné, vysokou úroveň znalostí základních geologických oborů jako jsou mineralogie, petrografie a geologie. Z toho důvodu mohou analýzu přítomnosti azbestových vláken v horninové matici provádět pouze osoby, které mají ukončeno geologické vysokoškolské vzdělání (přírodovědného nebo technického typu) minimálně v bakalářském stupni. Všichni zaměstnanci laboratoře provádějící analýzu nebo přípravu vzorků pro analýzu musí být dostatečně a prokazatelně zaškoleni pro provádění uvedených laboratorních prací. Zároveň platí, že pracovníci, provádějící analýzu nebo přípravu vzorků, musejí být pro tuto práci zdravotně způsobilí, musejí mít znalosti o vlastnostech a zdravotních rizicích azbestu a jejich zdravotní stav je pravidelně kontrolován.

Kvalita, hodnověrnost a vypovídající schopnost získaných dat může být významně ovlivněna procesem odběru vzorků. Chyby vnesené do celého procesu testování vzorků během jejich odběru v terénu nelze následně odstranit nebo kompenzovat ani při aplikaci nejnovějších analytických metod a nejmodernějšího přístrojového vybavení. Z tohoto důvodu je nutné, aby analyzované vzorky byly odebrány v souladu s Metodickým návodem pro odběr vzorků pro stanovení přítomnosti azbestových vláken v horninách [1]. V celém řetězci manipulace se vzorky od příjmu až po likvidaci (vrácení zákazníkovi), musí být zajištěna sledovatelnost a nezaměnitelnost vzorků. Se vzorky musí být nakládáno tak, aby v průběhu prací nedošlo ke kontaminaci pracovního prostředí a vzorků navzájem. Tuto skutečnost je nutné sledovat pomocí slepého (čistého) vzorku, který je vždy připravován (jeden pro každý pracovní den) a analyzován souběžně s běžnými analytickými vzorky. Laboratoř musí zajistit takový systém nakládání se vzorky, aby byly zajištěny základní podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci, především s ohledem na riziko uvolnění azbestových vláken do pracovního ovzduší. Toho je dosahováno manipulací s volnými vzorky pouze v prostředí laminárních boxů s HEPA filtrem a řízenou cirkulací. Čistota pracovního ovzduší musí být pravidelně testována na přítomnost azbestových vláken. Potvrzená přítomnost azbestových vláken ve slepém vzorku nebo v pracovním ovzduší prokazuje kontaminaci pracovního prostředí a je považována za kritickou neshodu, kterou je nutno okamžitě řešit.

Laboratorní vybavení pro provádění zkoušek musí odpovídat minimálně požadavkům uvedeným v kapitole 5 tohoto metodického postupu a musí být zajištěna jeho pravidelná kalibrace a kontrola správnosti fungování. Veškerý používaný laboratorní materiál vstupující do přímého kontaktu s laboratorními vzorky (filtry, terčíky, mřížky, imerzní oleje apod.) musí být před použitím pravidelně a průkazně testován na nepřítomnost azbestu.

Veškeré analytické postupy musí být validovány. Součástí validace je také stanovení detekčních limitů pro jednotlivé metody.

7 Novost a konkrétní přínosy metodického postupu

Těžba hornin s potenciálním obsahem azbestu může vézt, a často i vede, k medializaci rizik a potenciálnímu odporu obyvatelstva k této těžbě v dané lokalitě. Orgány státní správy jsou nuceny tuto situaci řešit a určit, jak je vhodné v uvedených případech postupovat.

Jak bylo poukázáno v části shrnující dostupné legislativní a normativní dokumenty, neexistuje v ČR jednoznačná právní ani metodická podpora pro průkazné stanovení azbestových vláken v horninách a kamenivu. Uvedené problematice se v nedávné minulosti nevěnoval, ani se v současnosti nevěnuje žádný výzkumný projekt. Situace v zahraničí je mírně odlišná, ale i tam je její řešení pouze na počátku a závěry zatím podléhají intenzivní diskusi.

Novost, inovace a přínos představované metodiky jsou tedy dány tím, že přináší z pohledu České republiky naprosto nový dokument, který představuje komplexní a shrnující náhled na problematiku analýzy azbestových vláken v horninách a kamenivu. Společně s Metodickým návodem pro odběr vzorků pro stanovení přítomnosti azbestových vláken v horninách [1] tak může představovat komplexní řešení komplikované situace a první krok k zaplnění legislativní mezery v oblasti přirozeně se vyskytujících azbestů.

8 Popis uplatnění a potenciálních uživatelů metodického postupu

Metodický postup je koncipován tak, aby se uplatnil jak ve veřejném sektoru, tak v komerční sféře. Potenciálními uživateli metodického postupu jsou, kromě řešitelských subjektů (Ústav geoniky AV ČR, v.v.i. a VŠB-Technická univerzita Ostrava), zejména firmy a státní instituce zabývající se: (1) těžbou a výrobou kameniva, (2) inženýrskou a stavební činností v horninovém prostředí a (3) sledováním dopadů těchto aktivit na životní prostředí.

V případě komerčních subjektů se jedná především o laboratoře provádějící analýzu materiálů, ale využijí ji také subjekty, které se zabývají hornickou činností a činností prováděnou hornickým způsobem, a mohou přicházet do kontaktu s horninami s potenciálním obsahem azbestových vláken. Dalšími potenciálními uživateli mohou být odběratelé kameniva s možným obsahem NOA z řad právnických i fyzických osob. Dílčí části navrženého metodického postupu pak lze rovněž aplikovat při stanovení přítomnosti azbestových vláken v polétavém prachu.

U veřejného sektoru je uplatnění očekáváno především v procesu hodnocení vlivu těžby, zemních prací a využívání kameniva na lidské zdraví. Metodický postup se tedy uplatní v procesu hodnověrného posouzení případné přítomnosti azbestových vláken v horninovém prostředí a v materiálech, vyrobených v procesu těžby a úpravy přírodního drceného kameniva. Očekávanými uživateli metodického postupu z řad státní správy jsou tedy především orgány Ministerstva životního prostředí, jako např. Česká inspekce životního prostředí. Dále lze očekávat využití metodiky příslušnými odbory Českého báňského úřadu a odbory životního prostředí při krajských, případně obecních úřadech.

Komplexnost řešeného tématu umožňuje rozšíření aplikovatelnosti metodiky v uživatelské praxi o další potenciální uživatele. Z daného pohledu je vytvořen adekvátní základ pro širokou uplatnitelnost zpracovaného metodického přístupu v praxi. Z důvodu dosavadní absence jakéhokoliv jednotného legislativního nebo metodického dokumentu v této oblasti bylo jeho vytvoření velmi žádoucí.

9 Použitá literatura

- [1] Vavro, L., Vavro, M., Kajzar, V., Daněk, T., Drozdová, J. (2022): Metodický návod pro odběr vzorků pro stanovení přítomnosti azbestových vláken v horninách. Metodika schválená Ministerstvem životního prostředí. ÚGN AV ČR, v.v.i. a VŠB-TUO, 23 s.
- [2] Starý, J., Sitenský, J., Mašek, D., Gabriel, Z., Němec, M., Hodková, T., Vaněček, M., Novák, J., Kavina, P. (2023): Surovinové zdroje České republiky. Nerostné suroviny – ročenka 2022. Česká geologická služba, Praha, 474 s.
- [3] Mašek, D., Fediuk, F., Godány J., Rambousek, P., Sidorinová, T., Vrána, S. (2014): Mikroskopický azbest, který se dostává do ovzduší těžbou a úpravou kamene v lomech. Odborná informace ČGS pro odbor geologie MŽP ČR, ČGS, Praha, 57 s.
- [4] ISO 10312 Ambient air-determination of asbestos fibres-direct-transfer transmission electron microscopy method (1st ed): Geneve, Switzerland, International Organization for Standardization, 1995, 51 s.
- [5] Environmental Protection Agency (2001): Part 763-Asbestos Subpart E-Asbestos-Containing Materials in Schools Appendix A (7-1-01 Edition), p. 783-816.
- [6] American Society for Testing and Materials (1995): Standard test method for microvacuum sampling and indirect analysis of dust by transmission electron microscopy for asbestos structure number concentrations: West Conshohocken, Pa., ASTM 5755-95, 13 s.
- [7] Inserm (Institut national de la santé et de la recherche médicale) (1999): 'Effets sur la santé des fibres de substitution à l'amiante' (expertise collective). Rapport établi à la demande de la Direction Générale de la Santé et de la Direction des Relations du Travail (Ministère de l'Emploi et de la solidarité). 429 s.
- [8] World Health Organization (WHO) (1985): Reference methods for measuring airborne man-made mineral fibers (MMMMF). WHO/EURO Technical Committee for Monitoring and Evaluating MMMF. WHO Regional Office, Copenhagen, Denmark, p. 16-25.
- [9] MSHA (Mine Safety and Health Administration) (2005): Asbestos exposure limit; proposed rule. Fed Reg. July 29:43950–43989 Date accessed: June 30, 2008, 70, 145, p. 43950-43989.
- [10] EPA (Environmental protection agency) (1993): Test Method : Method for determination of asbestos in bulk building materials. EPA/600/R-93/116, 61 pp.
- [11] AS (Australian Standard) 4964-2004 (2004): Method for the qualitative identification of asbestos in bulk samples, 20 pp.
- [12] HSE (2006): Asbestos: The analysts' guide for sampling, analysis and clearance procedures, 100 pp.
- [13] Germine, M., Puffer, J.H. (1989): Origin and development of flexibility in asbestiform fibers. Mineralogical Magazine 53, p. 327-335.
- [14] Siegrist, H.G., Wylie, A.G. (1980): Characterizing and discriminating the shape of asbestos particles. Environ. Res. 23, p. 348-361.
- [15] EU (2003): Directive 2003/18/EC of the European Parliament and of the Council of 27 March 2003 amending Council Directive 83/477/EEC on the protection of workers from the risks

related to exposure to asbestos at work. Official Journal of the European Union L097, 15/04/2003, p. 48-52.

- [16] Nařízení vlády č. 361/2007 Sb. ze dne 12. prosince 2007, kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci.
- [17] International Labour Organization (ILO) (1986): Convention concerning Safety in the Use of Asbestos (C162 Asbestos Convention). ILO, Genève, Switzerland. Přístupno z: <http://www.ilo.org>.
- [18] Směrnice Rady 83/477/EHS ze dne 19. září 1983 o ochraně zaměstnanců před riziky spojenými s expozicí azbestu při práci (druhá samostatná směrnice ve smyslu článku 8 směrnice 80/1107/EHS) (83/477/EHS).
- [19] Směrnice Rady 83/478/EHS ze dne 19. září 1983, kterou se popáté mění směrnice 76/769/EHS o sblížení právních a správních předpisů členských států týkajících se omezení uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek a přípravků (azbest) (83/478/EHS).
- [20] Směrnice Rady 85/610/EEC ze dne 20. prosince 1985, kterou se posedmé mění směrnice 76/769/EHS o sblížení právních a správních předpisů členských států týkajících se omezení uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek a přípravků (azbest).
- [21] Směrnice Komise 91/659/EEC ze dne 3. prosince 1991, kterou se přizpůsobuje technickému pokroku příloha I směrnice Rady 76/769/EHS o sblížení právních a správních předpisů členských států týkajících se omezení uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek a přípravků (azbest).
- [22] Směrnice Rady 91/382/EHS ze dne 25. června 1991, kterou se mění směrnice 83/477/EHS o ochraně zaměstnanců před riziky spojenými s expozicí azbestu při práci (druhá samostatná směrnice ve smyslu článku 8 směrnice 80/1107/EHS).
- [23] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2003/18/ES ze dne 27. března 2003, kterou se mění směrnice Rady 83/477/EHS o ochraně zaměstnanců před riziky spojenými s expozicí azbestu při práci.
- [24] Směrnice Komise 1999/77/ES ze dne 26. července 1999, kterou se pošesté přizpůsobuje technickému pokroku příloha I směrnice Rady 76/769/EHS o sblížení právních a správních předpisů členských států týkajících se omezení uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek a přípravků (azbest).
- [25] Směrnice ministerstva zdravotnictví ČSR – hlavního hygienika ČSR č. 64/1984 Sb. ze dne 11. 12. 1984 o hygienických zásadách pro práce s chemickými karcinogeny (HE64/84) ve znění výnosu MZSV ČSR – hlavního hygienika ČSR ze dne 27. února 1990.
- [26] Směrnice Rady 76/769/EHS ze dne 27. července 1976 o sblížení právních a správních předpisů členských států týkajících se omezení uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek a přípravků (76/769/EHS).
- [27] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 ze dne 18. prosince 2006, o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES.

- [28] Krutilová, K. (2015): Vliv složení a mikrostruktury vulkanických hornin na jejich technologické vlastnosti. Disertační práce. Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha, 119 pp.
- [29] ANSES. Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (2015): Effets sanitaires et identification des fragments de clivage d'amphiboles issus des matériaux de carrière. Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort, France. 218 pp.
- [30] Note DGT (2018): Amiante – Cadre juridique applicable aux travaux réalisés sur des matériaux de BTP contenant des fibres d'amiante et/ou des fragments de clivage issus de matériaux naturels: Ministère du Travail, de l'Emploi, de la Formation professionnelle et du Dialogue social, Paris, France, 6 pp.
- [31] Décret 2017-899 du 9 Mai 2017, relatif au repérage de l'amiante avant certaines opérations: JORF 0109.
- [32] NF P94-001 Repérage avant travaux – repérage amiante environnemental dans les sols et roches en place: AFNOR, Paris, France, 2022.
- [33] Bundesgesetzblatt (BGBl) IS 626 (2017): Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen, GefStoffV”.
- [34] Gemeinsamen Ministerialblatts (2015): Technische Regel für Gefahrstoffe: Tätigkeiten mit potenziell asbesthaltigen mineralischen Rohstoffen und daraus hergestellten Zubereitungen und Erzeugnissen (TRGS 517). Ausg. 2/2013, GMBI, 2013 (18): 382-396; zul. geänd. GMBI, 2015 (7):137-138. Bundesministerium des Innern, für Bau und Heimat, Berlin, Germany.
- [35] BIA/IFA Code 7487 (1989): Verfahren zur Bestimmung geringer Massengehalte von Asbestfasern in Pulvern, Pudern und Stäuben mit REM/EDX (Kennzahl 7487). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen, 18, Supplement IV/97: Professional Association for Industrial Safety (BIA), Sankt Augustin/Erich Schmidt, Bielefeld–Losebl.-Ausg.
- [36] Harper, M., Lee, E.G., Slaven, J.E., Bartley, D.L. (2012): An Inter-Laboratory Study to Determine the Effectiveness of Procedures for Discriminating Amphibole Asbestos Fibers from Amphibole Cleavage Fragments in Fiber Counting by Phase-Contrast Microscopy. *Ann. Occup. Hyg.* 56, p. 645-659.
- [37] CARB (California Environmental Protection Agency Air Resources Board) (2001): Asbestos ATCM for Surfacing Applications. Sacramento, CA, USA, 13 pp.
- [38] CARB (California Environmental Protection Agency Air Resources Board) (2002): Asbestos ATCM for Construction, Grading, Quarrying, and Surface Mining Operations. Sacramento, CA, USA, 25 pp.
- [39] CARB (California Environmental Protection Agency Air Resources Board) (1991): Determination of asbestos content of serpentinite aggregate (Method 435). Sacramento, CA, USA, 23 pp.
- [40] California Geological Survey (2002): Guidelines for geologic investigations of naturally occurring asbestos in California (Clinkenbeard, J.P., Churchill, R.K., Lee, K. *eds.*). CGS Special Publication 124. Sacramento, CA, USA, 70 pp.
- [41] ISO 22262-1: 2012 Air quality — Bulk materials — Part 1: Sampling and qualitative determination of asbestos in commercial bulk materials. 70 pp.

- [42] HSG 248 – Appendix 2 (2006): Asbestos: the analysts' guide for sampling, analysis and clearance procedures. Asbestos in bulk materials: sampling and identification by polarized light microscopy (PLM), p. 81-106.
- [43] VDI 3492 (2004): Indoor air measurement, ambient air measurement. Measurement of inorganic fibrous particles Scanning electron microscopy method, 63 pp.
- [44] ISO 14966: 2019 Ambient air — Determination of numerical concentration of inorganic fibrous particles — Scanning electron microscopy method, 49 pp.
- [45] NF X 43-050 (1996): Qualité de l'air – détermination de la concentration en fibres d'amiante par microscopie électronique à transmission – Méthode indirecte.
- [46] Walton, W.H. (1982): The nature, hazards, and assessment of occupational exposure to airborne asbestos dust: A review. *Ann. Occup. Hyg.* 25, p. 115–247
- [47] Santee, K., Lott, P.F. (2003): Asbestos analysis: A review. *Applied Spectroscopy Review* 38, p. 355–394.
- [48] Dichicco, M.C., Bonis, A., Mongelli, G., Rizzo, G., Sinisi, R. (2017): μ -Raman spectroscopy and X-ray diffraction of asbestos' minerals for geo-environmental monitoring: The case of the southern Apennines natural sources, *Applied Clay Science*, 141, p. 292-299.
- [49] Bloise, A., Ricchiuti, C., Giorno, E., Fuoco, I., Zumpano, P., Miriello, D., Apollaro, C., Crispini, A., De Rosa, R., Punturo, R. (2019): Assessment of Naturally Occurring Asbestos in the Area of Episcopia (Lucania, Southern Italy). *Fibers*, 7, 5, 45.
- [50] Bard, D., Yarwood, J., Tylee, B. (1997): Asbestos fibre identification by Raman microspectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, 10, p. 803–809.
- [51] Militello, G.M., Bloise, A., Gaggero, L., Lanzafame, G., Punturo, R. (2019): Multi-Analytical Approach for Asbestos Minerals and Their Non-Asbestiform Analogues: Inferences from Host Rock Textural Constraints. *Fibers*, 7, 5, 42.
- [52] Wille, G., Lahondere, D., Schmidt, U., Duron, J., Bourrat, X. (2019): Coupling SEM-EDS and confocal Raman-in-SEM imaging: A new method for identification and 3D morphology of asbestos-like fibers in a mineral matrix, *Journal of Hazardous Materials*, 374, p. 447-458.
- [53] Petriglieri, J.R., Laporte-Magoni, C., Gunkel-Grillon, P., Tribaudino, M., Bersani, D., Sala, O., Le Mestre, M., Vigliaturo, R., Gandolfi, N.B., Salvioli-Mariani, E. (2020): Mineral fibres and environmental monitoring: A comparison of different analytical strategies in New Caledonia, *Geoscience Frontiers*, 11, 1, p. 189-202.
- [54] Buck, B.J., Goossens, D., Metcalf, R.V., McLaurin, B., Ren, M., Freudenberger, F. (2017): Naturally occurring asbestos: potential for human exposure, San Severino Lucano (Basilicata, Southern Italy). *Environmental Earth Sciences*, 76, 19, 648.
- [55] Klán, M., Pokorná, P., Havlíček, D., Vík, O., Racek, M., Plocek, J., Hovorka, J. (2018): New comprehensive approach for airborne asbestos characterisation and monitoring. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 30488–30496.
- [56] Rosický, J. (1989): Termická analýza. UK, Praha, 160 pp.
- [57] Hutchison, C.S. (1974): Laboratory handbook of petrographic techniques: New York, John Wiley and Sons, Inc., 527 pp.

- [58] Hodgson, A.A. (1979): Chemistry and physics of asbestos. In: Michaels, L, Chissick, S.S, eds., Asbestos, Volume 1, Properties, applications and hazards. Chichester, John Wiley and Sons Ltd., p. 67-114.
- [59] Van Orden, D.R, Lee, R.J, Badger. S. (2006): Characterizing asbestos fiber comminution resulting from preparation of environmental samples. Powder Technology, 162, 3, p. 183-189.
- [60] NIOSH (National institute for Occupational Safety and Health) (1994): Asbestos and other fibers by PCM. Method 7400.
- [61] XP X 43-269 (2012): Qualité de l'air - Air des lieux de travail - Prélèvement sur filtre à membrane pour la détermination de la concentration en nombre de fibres par les techniques de microscopie : MOCP, MEBA et META - Comptage par MOCP.
- [62] IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail) (1990): Numération des fibres. Méthode analytique 243-1.
- [63] NIOSH (National institute for Occupational Safety and Health) (1994): Asbestos (bulk) by PLM. Method 9002.
- [64] EPA (Environmental protection agency) (1993): Test Method: Method for determination of asbestos in bulk building materials. EPA/600/R-93/116, 61 pp.
- [65] SRC-Libby-03 (Libby superfund site standard operating procedure) (2005): Analysis of Asbestos Fibers in Soil By Polarized Light Microscopy (PLM).
- [66] IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail) (2015): Méthodes de laboratoire. Caractérisation des fibres dans les poussières déposées ou dans les matériaux en vrac. Méthode analytique 244.
- [67] SRC-Libby-02 (Libby superfund site standard operating procedure) (2003): Quantification of asbestos in soil by SEM/EDS.
- [68] ISO 13794 (1999): Air ambient - Dosage des fibres d'amiante - Méthode par microscopie électronique à transmission par transfert indirect.
- [69] EPA (Environmental protection agency) (1990): Environmental asbestos assessment manual: Superfund method for the determination of asbestos in ambient air. EPA/540/290/005a.
- [70] NIOSH (National institute for Occupational Safety and Health) (1994): Asbestos by TEM. Method 7402.
- [71] Hawthorne, F.C., Oberti, R., Harlow, G.E., Maresch, W.V., Martin, R.F., Schumacher, J.C., Welch, M.D. (2012): Nomenclature of the amphibole supergroup. American Mineralogist, 97 (11-12), p. 2031-2048.
- [72] ČSN EN ISO/IEC 17025 (015253) Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, 2018, 48 p.

10 Seznam publikací předcházejících metodickému postupu

- Vavro, L., Vavro, M., Kajzar, V., Daněk, T., Drozdová, J., Raclavský, K. (2021): Vývoj nástrojů pro minimalizaci rizika kontaminace ovzduší respirabilními azbestovými vlákny uvolňovanými lidskou činností z horninového prostředí. Odborná zpráva o řešení projektu za období 05/2020 – 12/2020. Manuscript, ÚGN AV ČR, v.v.i., 7 s.
- Vavro, L., Vavro, M., Kajzar, V., Daněk, T., Drozdová, J., Raclavský, K. (2022): Vývoj nástrojů pro minimalizaci rizika kontaminace ovzduší respirabilními azbestovými vlákny uvolňovanými

lidskou činností z horninového prostředí. Odborná zpráva o řešení projektu za období 01/2021 – 12/2021. Manuscript, ÚGN AV ČR, v.v.i., 11 s.

Vavro, L., Vavro, M., Kajzar, V., Daněk, T., Drozdová, J. (2022): Metodický návod pro odběr vzorků pro stanovení přítomnosti azbestových vláken v horninách. Metodika schválená Ministerstvem životního prostředí. ÚGN AV ČR, v.v.i. a VŠB-TUO, 23 s.

Vavro, L., Vavro, M., Kajzar, V., Daněk, T., Drozdová, J., Raclavský, K. (2023): Vývoj nástrojů pro minimalizaci rizika kontaminace ovzduší respirabilními azbestovými vlákny uvolňovanými lidskou činností z horninového prostředí. Odborná zpráva o řešení projektu za období 01/2022 – 12/2022. Manuscript, ÚGN AV ČR, v.v.i., 20 s.