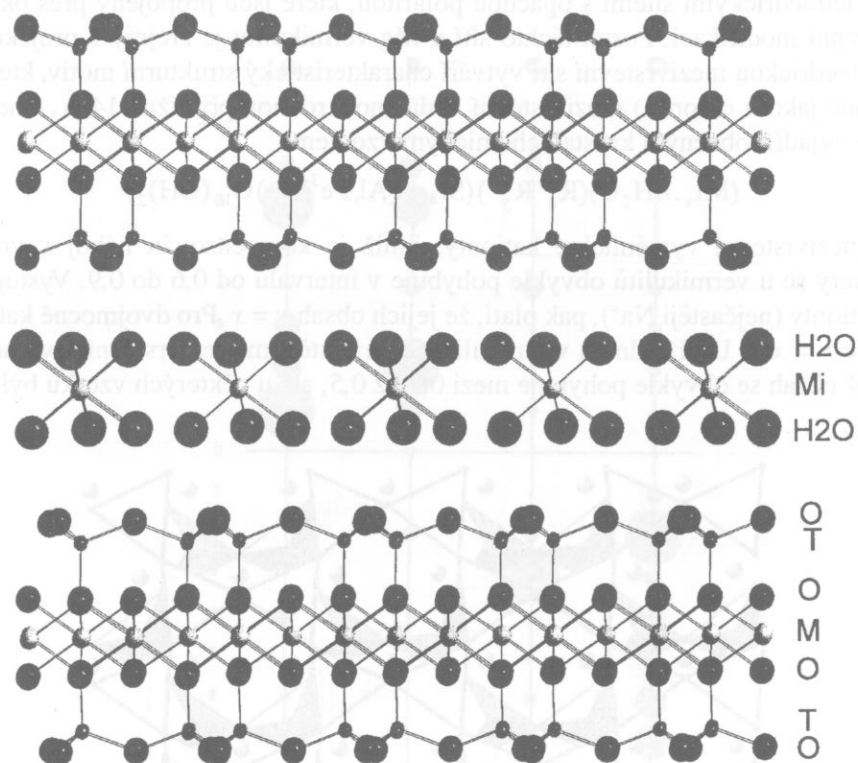


Kapitola 7.

Vermikulity

7.1 Struktura a krystalochemie

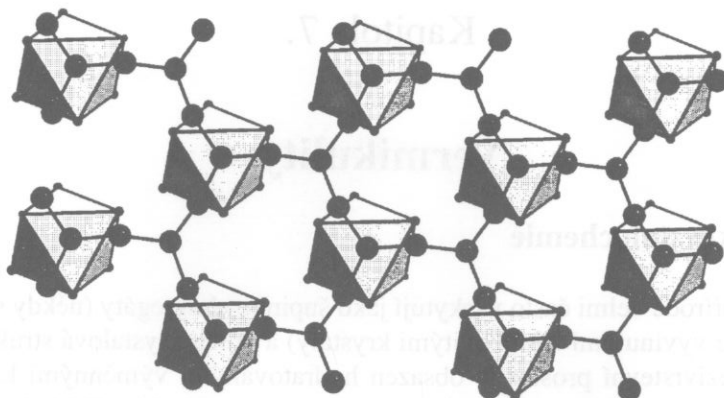
Vermikulity se v přírodě velmi často vyskytují jako šupinkové agregáty (někdy se lze setkat i s velkými a poměrně dobře vyvinutými tabulkovitými krystaly) a jejich krystalová struktura je tvořena 2:1 vrstvami, přičemž mezivrstevní prostor je obsazen hydratovanými výměnnými kationty. Vrstvy 2:1 jsou trioktaedrické a jako dominantní oktaedrický kationt vystupuje Mg. Základní rysy tohoto strukturního motivu vermikulitu popsal již Gruner (1934b) a pozdější strukturní studie, které provedli Mathieson a Walker (1954), Shirozu a Bailey (1966) a de la Calle *et al.* (1975) ukázaly, že molekuly vody a výměnné mezivrstevní kationty Mi mají v mezivrstevní definované polohy a tvoří jakousi obdobu mezivrstevní oktaedrické sítě chloritů.



Obr. 7.1. Schematické zobrazení struktury vermikulitu (pohled podél osy X). M – oktaedrické kationty vrstvy 2:1, T – tetraedrické kationty vrstvy 2:1, Mi – mezivrstevní oktaedrické kationty, H₂O – mezivrstevní molekulární voda.

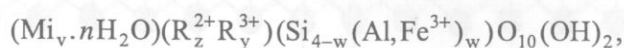
Na obr. 7.1 je znázorněna struktura vermikulitu s mezivrstevní sítí, která je tvořena oktaedry, v nichž jako centrální kationty vystupují Mi a v rozích oktaedrů jsou lokalizovány molekuly vody.

V této struktuře vystupuje jako mezivrstevní kationt hořčík, který však obsazuje jen jednu ze tří oktaedrických pozic a to ještě statisticky neúplně. Taková mezivrstevní síť je vlastně monoktaedrická a lze ji interpretovat jako mesooktaedrickou (jedna pozice je obsazena Mg^{2+} a druhé dvě jsou stejně neobsazené). Struktura popsané monoktaedrické sítě je ukázána na obr. 7.2, společně s bazálními kyslíky přilehlé tetraedrické sítě vrstvy 2:1.

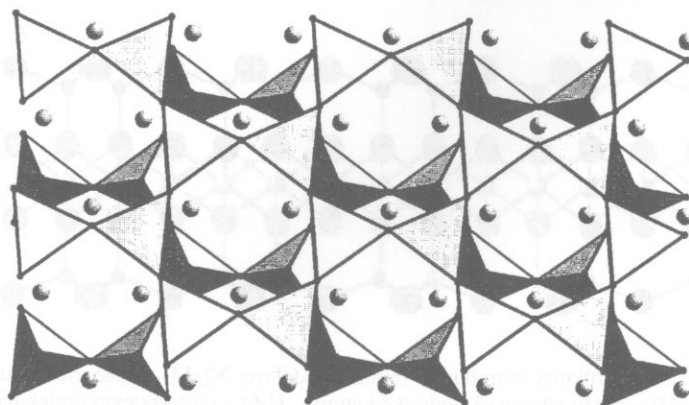


Obr. 7.2. Struktura mezivrstevní monoktaedrické sítě Mg-vermikulitu (podle strukturálních dat Shirozu a Baileyho, 1966) v projekci podél c^* , společně s bazálními kyslíky přilehlé tetraedrické sítě vrstvy 2:1, které leží nad mezivrstevními oktaedry, jejichž středy jsou obsazeny Mg^{2+} a v rozích oktaedrů jsou lokalizovány molekuly H_2O .

Struktura trioktaedrické vrstvy 2:1 je u vermiculitu obdobná jako u ostatních 2:1 fylosilikátů a posuny mezi tetraedrickými sítěmi s opačnou polaritou, které jsou propojeny přes oktaedrickou síť, závisí na polytypní modifikaci. Posun těchto sítí u Mg-vermikulitu je zřejmý z projekce na obr. 7.3. Vrstva 2:1 s oktaedrickou mezivrstevní sítí vytváří charakteristický strukturální motiv, který má v tomto případě (podobně jako u chloritů) mezivrstevní vzdálenost rovnou přibližně 14 Å. Chemické složení vermiculitů lze vyjádřit obecným krystalochemickým vzorcem:



kde M_i jsou mezivrstevní vyměnitelné kationty, jimiž je kompenzován náboj x vrstvy 2:1 ($x = 6 + w - 3y - 2z$), který se u vermiculitů obvykle pohybuje v intervalu od 0,6 do 0,9. Vystupují-li M_i jako jednomocné kationty (nejčastěji Na^+), pak platí, že jejich obsah $v = x$. Pro dvojmocné kationty pak analogicky platí, že $v = x/2$. U přírodních vermiculitů je nejčastějším mezivrstevním výměnným kationtem Mg^{2+} , jehož obsah se obvykle pohybuje mezi 0,2 až 0,5, ale u některých vzorků byly zjištěny také

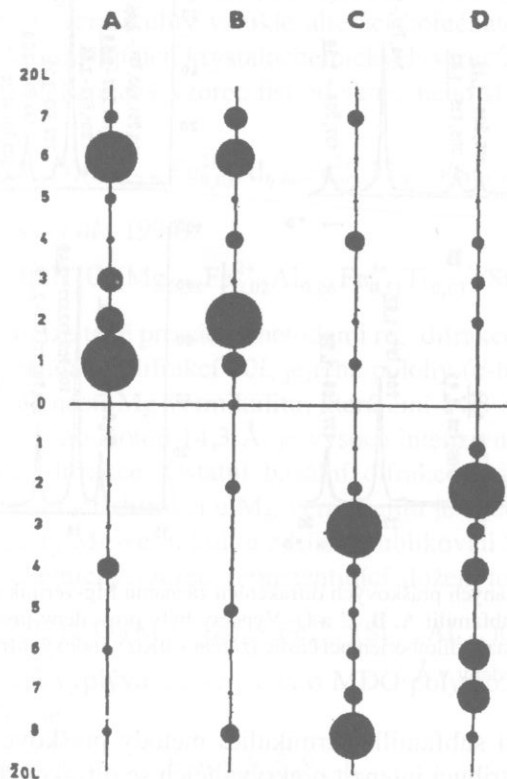


Obr. 7.3. Struktura trioktaedrické vrstvy 2:1 Mg-vermikulitu (podle strukturálních dat Shirozu a Baileyho, 1966) v projekci podél c^* . Oktaedrické kationty Mg^{2+} , které jsou zobrazeny kroužky, leží mezi na sebe naloženými tetraedrickými sítěmi s opačnou polaritou (polyedrické zobrazení).

zvýšené obsahy Ca^{2+} a Na^+ . Původní mezivrstevní kationt lze však snadno vyměnit za jiný (např. za K^+ , Li^+ nebo Ba^{2+}), čímž může vzniknout monoiontová forma (viz dále). Podle dominujícího mezivrstevního kationtu jsou pak vermikulity často označovány předponou, která specifikuje charakter mezivrstevního kationtu, takže například přírodní vermikulit s dominujícím Mg^{2+} v mezivrsteví je označován jako Mg-vermikulit a modifikovaná forma vermikulitu v jehož mezivrsteví jsou Mg^{2+} vyměněny za Ba^{2+} je pak označována jako Ba-vermikulit. Jako oktaedrické kationty R^{2+} vrstvy 2:1 vermikulitu vystupují především Mg^{2+} , Fe^{2+} a Ni^{2+} a jako R^{3+} pak Al^{3+} a Fe^{3+} . V tetraedrech vrstvy 2:1 je běžná substituce Al^{3+} za Si^{4+} a obsah Al^{3+} se obvykle pohybuje v intervalu $1,0 < \text{Al} < 1,3$ na jednu vzorcovou jednotku.

7.1.1 Polytypismus vermikulitů

Jak již bylo naznačeno, je struktura vermikulitu natolik příbuzná struktuře chloritu, že lze při popisu MDO polytypů vermikulitu vycházet z interpretace homo-mesooktaedrických chloritů, neboť monooktaedrickou mezivrstevní síť lze interpretovat jako mesooktaedrickou a oktaedrickou síť vrstvy 2:1 jako homooktaedrickou. Rovněž výběr stavebních jednotek BU a symbolika polytypů je stejná jako u chloritů (viz kapitola 6). Odvozením 44 homo-mesooktaedrických MDO polytypů vermikulitů pomocí geometrického přístupu, vycházejícího z OD teorie, se podrobněji zabývá práce Weisse a Ďuroviče (1980). Deskriptivní symboly homo-mesooktaedrických MDO polytypů vermikulitů jsou dvojřádkové, stejně jako u chloritů, a každý z těchto polytypů lze přiřadit k odpovídajícímu homo-homooktaedrickému MDO polytypu, jejichž deskriptivní i indikativní symboly jsou uvedeny v tab. 6.2. Stejně jako u chloritů (kap. 6), budeme i v této kapitole k popisu polytypů vermikulitů používat především symboliku homo-homooktaedrických MDO polytypů a k tomu lze právě zmíněnou tab. 6.2 využít.

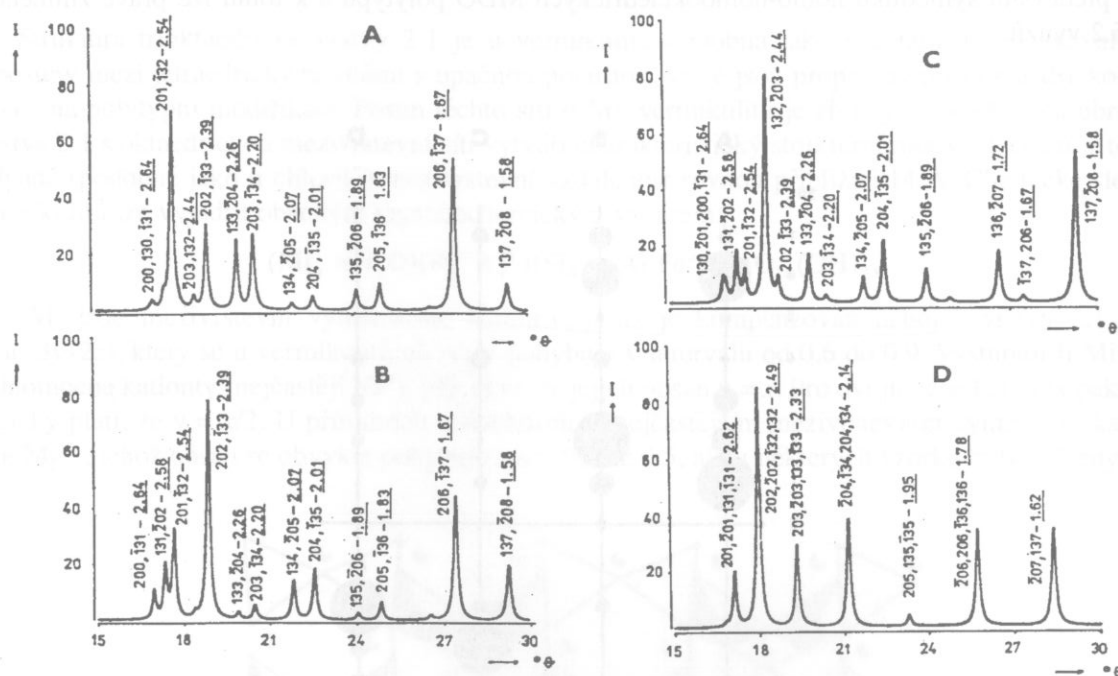


Obr. 7.4. Identifikační diagram obsahující distribuci intenzit difrakcí 20l, důležitých pro identifikaci subfamilií A, B, C a D Mg-vermikulitu. Diagram je vypočítaný pro jeho teoretické složení: $(\text{Mg}_{0,4} \cdot 5,0 \text{H}_2\text{O})(\text{Mg}_{2,6} \text{Al}_{0,4})(\text{Si}_{2,8} \text{Al}_{1,2})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Poloměry kroužků reprezentují intenzitu difrakcí podél recipročných řad a indexace je vztažena k jednovrstevné základní buňce.

Podobně jako MDO polytypy chloritů, lze podle XZ projekce struktury rozdělit i MDO polytypy vermikulitů do čtyř různých *subfamilií* A, B, C a D, protože polytypy každé subfamilie mají stejnou XZ projekci. Podle YZ projekce lze homo-mesooktaedrické MDO polytypy vermikulitů rozdělit do osmnácti různých *MDO-grup*, označených I až XVIII. Každý ze 44 homo-mesooktaedrických MDO polytypů tedy náleží jedné subfamii a jedné MDO-grupě. Pro určení konkrétního polytypu je tedy postačující, určíme-li jeho příslušnost k subfamii a MDO-grupě. Klasifikační tabulka homo-mesooktaedrických MDO polytypů vermikulitů, respektující příslušnost MDO polytypu k subfamii a MDO-grupám, je uvedena v práci Weisse a Ďuroviče (1980).

Také u vermikulitů lze subfamii identifikovat podle distribuce intenzity nebazálních difrakcí $20l$ a $13l$ a MDO-grupu podle distribuce intenzity difrakcí $02l$ (Weiss a Ďurovič, 1980). Přestože lze pro identifikaci polytypů vermikulitů většinou najít monokrystalový materiál, bývá identifikace MDO-grup velmi často znesnadněna neuspořádaností v kladu stavebních jednotek, což se projevuje tím, že difrakce $02l$ a $11l$ jsou difúzní a MDO-grupu nelze spolehlivě určit. Poměrně spolehlivě však lze identifikovat subfamilie podle distribuce intenzity difrakcí $20l$ a $13l$, které jsou intenzivnější a nebývají difúzní. Experimentální intenzity těchto difrakcí pak můžeme vizuálně porovnat s intenzitou vypočítanou pro vermikulit. K identifikaci subfamilií lze použít jak monokrystalové, tak i práškové rtg. difrakční metody.

Provádíme-li identifikaci subfamilií monokrystalovými metodami, můžeme pro rychlé vizuální posouzení shody použít identifikační diagram, který lze sestavit z vypočítaných intenzit difrakcí $20l$, případně $13l$. Takový diagram je pro Mg-vermikulit uveden na obr. 7.4.



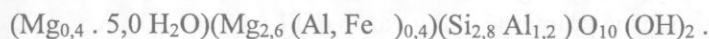
Obr. 7.5. Diagnostické části vypočítaných práškových difrakčních záznamů Mg-vermikulitu (obsahující difrakce $20l$ a $13l$), které jsou vhodné pro identifikaci subfamilií A, B, C a D. Výpočty byly provedeny pro teoretické složení Mg-vermikulitu a pro standardní transmisní metodu s nahodilou orientací částic (záření $\text{CuK}\alpha$). Indexy difrakcí jsou vztaženy k základní buňce $1M$ a d -hodnoty (podtržené) jsou uvedeny v Å.

Použijeme-li k identifikaci subfamilií vermikulitu metody práškové difrakce, pak můžeme bez vážnějších omezení využít distribuci intenzit překrývajících se difrakcí $20l$ a $13l$. Pro identifikaci subfamilií lze využít srovnání experimentální distribuce intenzit těchto difrakcí s vypočítanými záznamy. Diagnostické části vypočítaných difrakčních záznamu Mg-vermikulitu, které odpovídají subfamii A, B, C a D jsou uvedeny na obr. 7.5.

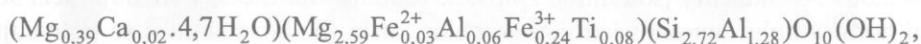
7.2 Pravé vermikulity

Mezi pravé vermikulity jsou řazeny jejich přírodní formy, které vznikají nejčastěji alterací flogopitu, či biotitu a to tak, že mezivrstevní K^+ je během zvětrávacích procesů v naprosté většině případů nahrazeno především Mg^{2+} , za současného vytvoření hydratačních obalů mezivrstevních kationtů, takže se jedná o Mg-vermikulit. Přírodní proces přeměny je dlouhodobý a většinou probíhá přes stádium smíšených struktur vermikulit /flogopit(biotit), kdy je kationtová výměna a hydratace realizována jen u některých slídových vrstev. Tento proces experimentálně potvrdili de la Calle *et al.* (1993). Za další možný způsob vzniku vermikulitu lze považovat alteraci horečnatých chloritů, u nichž se mezivrstevní trioktaedrická síť ve vhodném zvětrávacím prostředí postupně degraduje na monoktaedrickou za vzniku hydratačních obalů zbývajících mezivrstevních kationtů. Také v tomto případě probíhá proces přeměny přes stádium smíšených struktur vermikulit /chlorit.

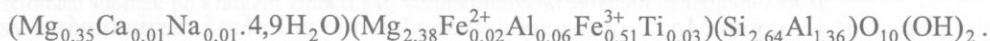
Zejména ve starších pracích jsou ojediněle popisovány přírodní vermikulity s dominujícím Ca^{2+} v mezivrsteví, ale jejich zařazení mezi vermikulity, ve smyslu současného strukturního pojetí, lze jen těžko ověřit. V novější, nám známé literatuře, kde je identifikace vermikulitů doložená, jsou popisovány jen přírodní formy s dominujícím Mg v mezivrsteví. V námi studovaném souboru 21 přírodních vermikulitů z různých lokalit se obsah dominujícího mezivrstevního Mg^{2+} pohyboval mezi 0,18 a 0,41. Obsah Ca^{2+} v mezivrsteví se pohyboval mezi 0,01 a 0,14 a obsah Na^{2+} mezi 0,01 a 0,07. Obsah molekulární mezivrstevní vody (n) se pohyboval od 4,8 do 5,1 molekul H_2O na vzorcovou jednotku. Stanovení molekulární vody v mezivrsteví je však jistým problémem (viz dále) a uvedené hodnoty obsahu byly přepočteny z chemické analýzy. Chemické složení pravých vermikulitů (Mg-vermikulitů) lze tedy vyjádřit následujícím idealizovaným vzorcem:



Mezi pravé přírodní vermikulity nepochybně patří ty, které vznikly alterací flogopitu na lokalitě Santa Olalla (Španělsko) a mezi vermikulity vzniklé alterací hořečnatého chloritu lze uvést lokalitu Letovice (Česká republika). Z následujících krystalochemických vzorců těchto vermikulitů lze posoudit, nakolik se výše uvedený idealizovaný vzorec liší od skutečného složení: Mg-vermikulit ze Santa Olalla (de la Calle *et al.*, 1988):



Mg-vermikulit z Letovic (Weiss *et al.*, 1994):



Identifikaci Mg-vermikulitu lze také provádět metodami rtg. difrakce, podobně jako u chloritů, a to především pomocí sekvence bazálních difrakcí 00 l , jejichž polohy (d -hodnoty) jsou odvozeny z charakteristické mezivrstevní vzdálenosti Mg vermikulitu, která činí 14,3 Å. Pro Mg-vermikulit je typické, že první bazální difrakce, s d -hodnotou 14,3 Å, je vysoce intenzivní a několikanásobně převyšuje intenzitu čtvrté a páté bazální difrakce. Ostatní bazální difrakce mají intenzitu jen velmi nízkou a porovnání intenzity všech bazálních difrakcí u Mg-vermikulitu je uvedeno na obr. 7.6.

Kompletní zpřesnění struktury Mg-vermikulitu z Llana publikovali Shirozu a Bailey (1966). Autoři uvádějí následující krystalochemický vzorec, reprezentující složení tohoto vermikulitu:

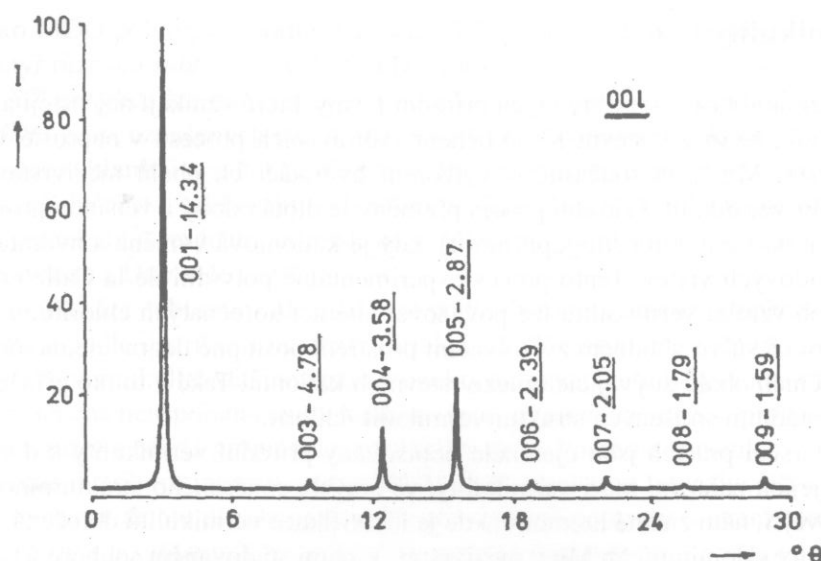


Ze získaných strukturních údajů vyplývá, že se jedná o MDO polytyp, náležející subfamii B, jehož homo-mesooktaedrický symbol je:



Tento symbol odpovídá kladu stavebních jednotek v homo-homooktaedrickém MDO polytypu $2M_6$ (tab. 6.2) s deskriptivním symbolem:

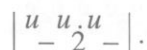




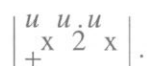
Obr. 7.6. Difrakční záznam Mg-vermikulitu, obsahující jen bazální difrakce 001 až 009, vypočítaný ze strukturálních dat Shirozu a Baileyho (1966). Vypočítaný záznam (pro záření $\text{CuK}\alpha$) odpovídá vysoce texturovanému preparátu, který je analyzován difraktometrem s reflexním uspořádáním. U jednotlivých difrakcí jsou uvedeny jejich indexy, vztažené k jednovrstevné základní buňce a příslušné d -hodnoty v Å.

Ve struktuře 2:1 vrstvy tohoto Mg-vermikulitu je tetraedrická síť deformovaná s úhlem rotace tetraedrů $\alpha = 10,3^\circ$. Mírně odlišné průměrné délky vazeb $d(\text{T1} - \text{O}) = 1,637 \text{ \AA}$ a $d(\text{T2} - \text{O}) = 1,641 \text{ \AA}$ svědčí o mírně odlišném obsazení těchto tetraedrů. Z obsazení tetraedrických pozic, které byly odvozeny z průměrných vazebných délek vyplývá, že podíl Al^{3+} je poněkud nižší, než ukazuje chemická analýza a takto stanovené složení tetraedrické sítě je $\text{Si}_{2,95}\text{Al}_{1,05}$. Vzhledem k uvedeným standardním odchylkám lze oktaedrickou síť vrstvy 2:1 v podstatě interpretovat jako homooktaedrickou, i když jsou zde jisté rozdíly v průměrných meziatomárních vzdálenostech $d(\text{M1} - \text{A}) = 2,084 \text{ \AA}$, $d(\text{M2} - \text{A}) = 2,075 \text{ \AA}$ a $d(\text{M3} - \text{A}) = 2,087 \text{ \AA}$. Oktaedry jsou mírně zploštělé (hodnoty úhlu ψ se pohybují mezi $58,8$ a $59,0^\circ$) a protiočtení horní a dolní aniontové trojice je velmi malé (hodnoty úhlu δ se pohybují od $0,2$ do $0,5^\circ$). Zpřesnění struktury potvrdilo dřívější názor Mathiesona a Walkera (1954), že atomy Mg v mezivrstvích statisticky obsazují jen jednu ze tří možných oktaedrických pozic (viz obr. 7.2), přičemž na obsazenou pozici připadá 0,41 atomu Mg. V obsazených oktaedrech je průměrná meziatomární vzdálenost $d(\text{Mi1}-\text{H}_2\text{O}) = 2,073 \text{ \AA}$ a zpřesněním bylo stanoveno 3,72 molekul H_2O na vzorcovou jednotku. U stejného vzorku bylo stanoveno 4,72 molekul H_2O chemickou analýzou a 5,10 molekul H_2O termogravimetrickou analýzou. Protože na vytvoření koordinačních obalů Mg stačí v tomto případě jen 2,46 molekul H_2O , autoři zpřesnění předpokládají, že zbytek vody (do 3,72 molekul H_2O) je méně pevně vázán. Vyšší hodnoty obsahu vody stanovené chemickou a termogravimetrickou analýzou jsou důsledkem skutečnosti, že ne všechna takto stanovená voda musí být vázána v mezivrstevní síti v koordinačních obalech Mi. Problém spojený s lokalizací molekul mezivrstevně vázané vody v mezivrstvích vermikulitu je rozebírán řadou autorů, z nichž lze například uvést práce Alcovera a Gatineaua (1980a, 1980b).

Podle závěru dalších prací (např. de la Calle *et al.*, 1988) se však naprostá většina přírodních Mg-vermikulitů vyskytuje v 1-vrstevných polytypních modifikacích, které náleží subfamilií B. Pokud bylo možno blíže identifikovat polytypní modifikace, pak se jednalo o MDO polytyp, jehož homo-mesooktaedrický symbol je:



Tento symbol odpovídá kladu stavebních jednotek v homo-homooktaedrickém MDO polytypu $1A_2$ (tab. 6.2) s deskriptivním symbolem:

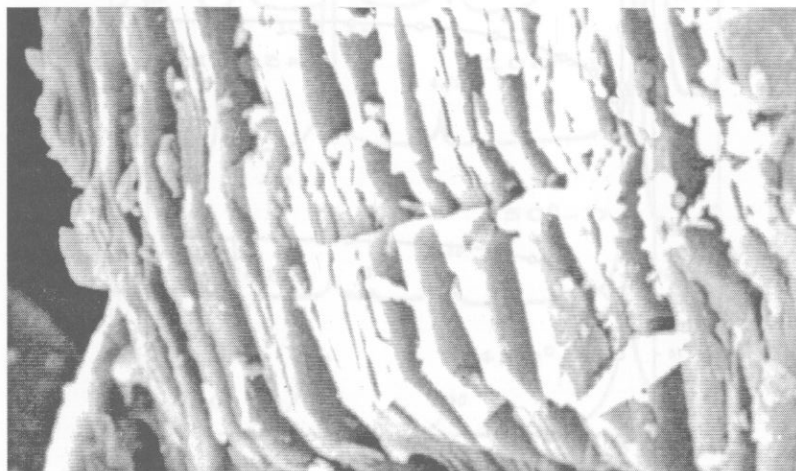


I přes jisté nesnáze spojené s neuspořádaností v kladu stavebních jednotek byla potvrzena existence tohoto polytypu také u Mg-vermikulitu z lokality Letovice (Weiss, 1981), jehož chemické složení bylo zmíněno výše.

7.2.1 Dehydratace a rehydratace Mg-vermikulitu

Podobně jako smektity, mají i vermikulity schopnost přijímat a odevzdávat vodu v závislosti na vnějších podmínkách, jimž je vermikulit vystaven. Tato důležitá vlastnost vermikulitů souvisí především se změnami ve struktuře mezivrstev při dehydrataci a rehydrataci (přijímání vzdušné vlhkosti po zahřátí na určitou teplotu). Tuto vlastnost lze ve větší, či menší míře pozorovat, jak u pravých, tak i u modifikovaných vermikulitů.

Mg-vermikulit silně expanduje při zahřátí na teplotu 700° až 900° C (podle velikosti částic) a zvyšuje tak svůj objem až dvacetinásobně. Expanze je dobře viditelná při rychlém žíhnutí vermikulitu na vysokou teplotu, kdy dojde k bouřlivému úniku mezivrstevní vody podél ploch vrstevnatosti. To způsobí viditelnou exfoliaci šupinek (viz obr. 7.7) a částice expanduje, často do formy červíkovitých agregátů.



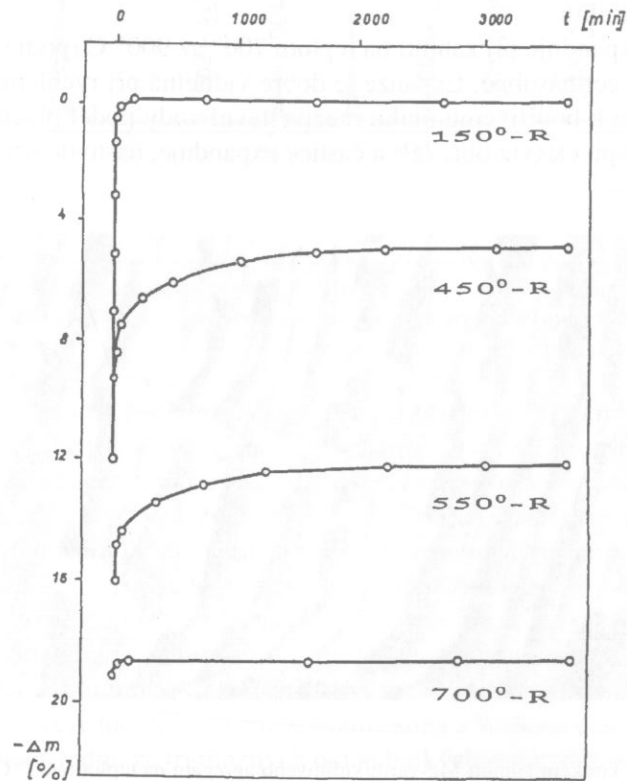
Obr. 7.7. Exfoliace šupinek po krátkém žíhnutí Mg-vermikulitového agregátu na teplotu 900 °C.

V dalším textu se omezíme na ilustraci důsledku dehydratace a následné rehydratace přírodního Mg-vermikulitu z lokality Letovice. Frakce pod 10 μm tohoto vermikulitu byla žíhána při několika teplotách v intervalu 100 – 700 °C (viz tab. 7.1), po dobu 40 minut a po vyžhání na dané teplotě byl stanoven úbytek hmotnosti vzorku Δm . Po dehydrataci byly vzorky vystaveny rehydrataci v laborator-

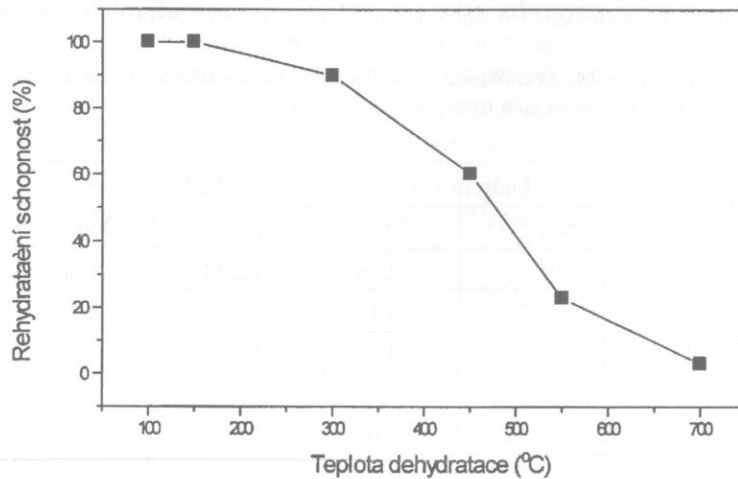
Tabulka 7.1. Dehydratace a rehydratace Mg-vermikulitu z lokality Letovice. Poloha první bazální difrakce a zjištěný úbytek hmotnosti vzorku po dehydrataci a rehydrataci jsou označeny jako d_{001} a $-\Delta m$.

Teplota °C	Dehydratace		Rehydratace	
	d_{001} (Å)	$-\Delta m$ %	d_{001} (Å)	$-\Delta m$ %
25	14,23	0,00	14,23	0,00
100	13,75	8,12	14,23	0,00
150	11,51	9,30	14,23	0,00
300	10,40	11,46	14,23	1,15
450	10,34	12,05	14,23	4,84
550	9,36	16,38	9,32	13,35
700	9,31	19,11	9,13	18,65

ním prostředí s relativní vlhkostí 75 % a během tohoto procesu byl sledován opětovný nárůst hmotnosti vzorku, až do ustavení rovnováhy (viz obr. 7.8). Z úbytku hmotnosti při dehydrataci a následné rehydrataci, které jsou uvedeny v tab. 7.1 vyplývá, že při dehydrataci dochází k postupnému nárůstu úbytku hmotnosti až do 19,11 % hmotnosti vzorku. Do dehydratační teploty 300 °C je pak vermikulit v podstatě schopen rehydratovat do své původní hmotnosti, ale s dalším růstem dehydratační teploty se pak rehydratační schopnost vermikulitu snižuje. K zásadní ztrátě rehydratační schopnosti dochází po zahřátí na teplotu 550 °C a vyšší. Rehydratační schopnost lze vyjádřit v procentech (stejně jako u montmorillonitu, viz kap. 5) a její postupnou ztrátu u vzorku Mg-vermikulitu se vzrůstající dehydratační teplotou lze vidět na obr. 7.9.

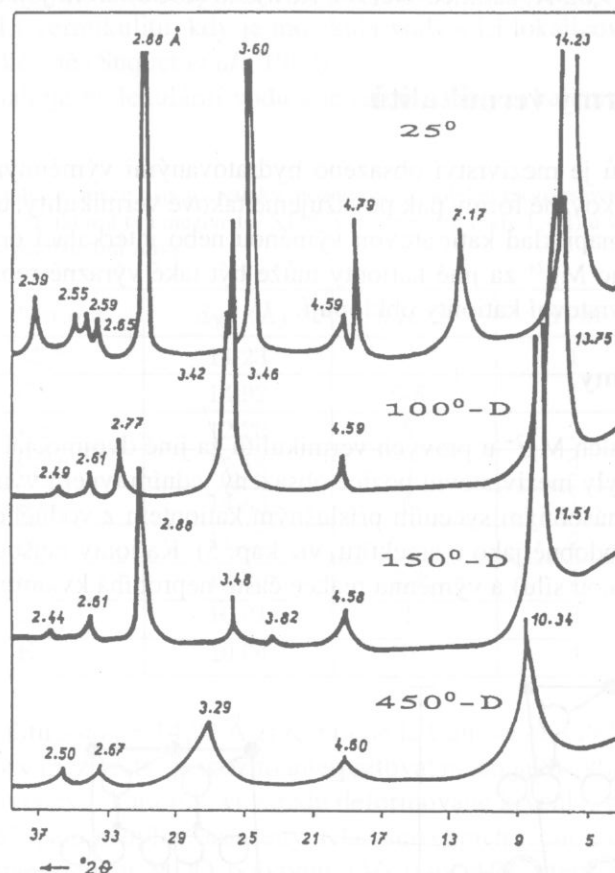


Obr. 7.8. Dehydratační a rehydratační křivky získané měřením úbytku hmotnosti Δm po dehydrataci při teplotách 150 °, 450 °, 550 °, 700 °C a během následné rehydratace v laboratorních podmínkách.



Obr. 7.9. Rehydratační schopnost Mg-vermikulitu při různých dehydratačních teplotách v intervalu 100 °C – 700 °C.

Proces dehydratace Mg-vermikulitu je doprovázen postupným kolapsem struktury, který je způsoben únikem mezivrstevních molekul vody, což je dobře patrné na změnách v poloze a intenzitě první bazální difrakce. Se zvyšováním teploty dochází ke snižování mezivrstevní vzdálenosti a difrakční profily jsou difúznější. Změny k nimž dochází v difrakčním obraze při dehydrataci Mg-vermikulitu jsou zřejmé z obr. 7.10, kde jsou uvedeny části difrakčních záznamů, které byly pořízeny při různých dehydratačních teplotách v rtg. teplotní komoře.



Obr. 7.10. Rtg. práškové difrakční záznamy Mg-vermikulitu z Letovic, pořízené v teplotní komoře rtg. difraktometru (záření $\text{CuK}\alpha$) při dehydratačních teplotách 25 °C, 100 °C, 150 °C a 450 °C.

Podle výsledku měření v rtg. teplotní komoře lze z hlediska dehydratačního kolapsu struktury Mg-vermikulitu rozeznat následující stádia:

1. Vznik nestabilní 13,8 Å fáze při dehydratační teplotě 100 °C, která je schopná plné rehydratace, u níž dochází k mírné redukci počtu molekul vody, bez jejich výrazného přeskupení a k postupnému přemístování mezivrstevních kationtů do poloh přiléhajících k bazálním kyslíkům vrstev 2:1. Obdobnou fázi identifikoval Walker (1956) již při dehydratační teplotě 60 °C.
2. Vznik nestabilní 11,5 Å fáze při dehydratační teplotě 150 °C, která je rovněž schopná plné rehydratace, u níž však dochází k zásadnímu kolapsu struktury, který je doprovázen výraznou redukcí počtu molekul vody. Dvě sítě molekul vody se redukují na jednu a mezivrstevní výměnné kationty leží mezi touto vrstvou a bazálními kyslíky vrstev 2:1. Schematické znázornění podobného uspořádání je uvedeno na obr. 7.11 (vpravo) pro Ba-vermikulit. Obdobnou fázi identifikoval Walker (1956) již při dehydratační teplotě 70 °C, ale Weiss a Rowland (1956) až při 100 °C.
3. Vznik smíšených struktur s $d_{001} = 10,4$ Å při dehydratačních teplotách 300 ° a 450 °C, u nichž dochází k interstratifikaci strukturálních jednotek s mezivrstevní vzdáleností 11,5 Å a 9,2 Å, což je vrstva 2:1 s jednou sítí molekul vody v mezivrstvi a zcela dehydratovaná jednotka. Tyto smíšené struktury již nemají schopnost plné rehydratace, ale na difrakčním obraze vzorku po rehy-

drataci lze ještě identifikovat první bazální difrakci se sníženou intenzitou, ale s $d_{001} = 14,23 \text{ \AA}$, která odpovídá původnímu Mg-vermikulitu. Obdobné stádium identifikovali u Mg-vermikulitu také Walker (1956) i Weiss a Rowland (1956) při $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

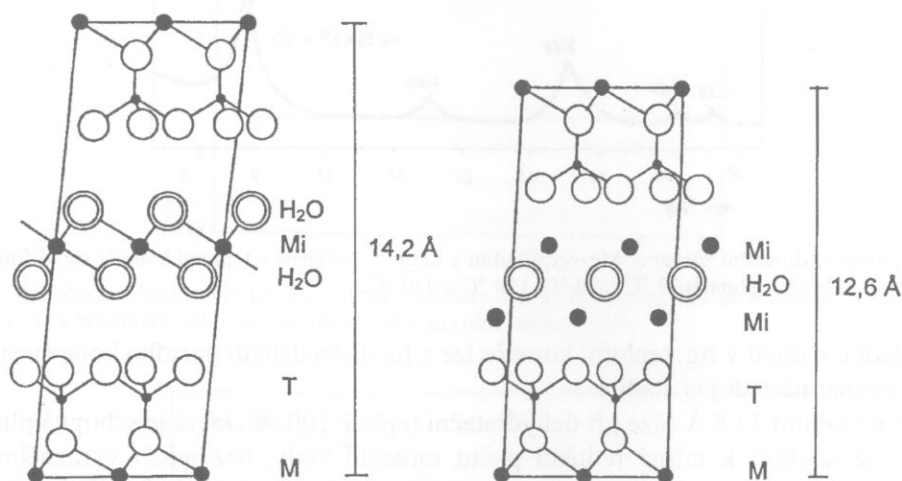
4. Vznik stabilní 9 \AA fáze při dehydratačních teplotách $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (viz tab. 7.1), která již není schopná rehydratace a je tvořena dehydratovanými strukturálními jednotkami (vrstvy 2:1 bez mezivrstevní vody). Walker (1956) považuje za zcela dehydratovanou fázi takovou, jejíž hodnota d_{001} je rovna $9,02 \text{ \AA}$, zatímco Weiss a Rowland (1956) určili její $d_{001} = 9,2 \text{ \AA}$.

7.3 Modifikované formy vermikulitů

U pravých vermikulitů je mezivrsteví obsazeno hydratovanými výměnnými kationty mezi nimiž dominuje Mg^{2+} . Za modifikované formy pak považujeme takové vermikulity, u nichž je původní struktura mezivrsteví upravena například kationtovou výměnou nebo interkalací organickými molekulami. Při výměně mezivrstevního Mg^{2+} za jiné kationty může být také výrazně reorganizováno uspořádání molekul vody, které mezivrstevní kationty obklopují.

7.3.1 Monoiontové formy

Výměnou mezivrstevních Mg^{2+} u pravých vermikulitů za jiné dvojmocné či jednomocné kationty lze dosáhnout toho, aby byly mezivrstevní pozice obsazeny jedním typem vyměněného kationtu. Toto lze zajistit například vícenásobným sycením příslušným kationtem z vodného roztoku jeho chloridu, dusičnanu nebo octanu (podobně jako u smektitu, viz kap. 5). Kationty nejsou však stejně vyměnitelné (nemají stejnou výměnnou sílu) a výměnná reakce často neprobíhá kvantitativně.



Obr. 7.11. Schematická projekce struktury Mg-vermikulitu (vlevo) a Ba-vermikulitu (vpravo) do roviny XZ. Projekce byly sestaveny na základě strukturálních dat Shirozu a Baileyho (1966) a Telleria *et al.* (1977). U Mg-vermikulitu obsahuje mezivrsteví dvě sítě molekul vody, které obklopují mezivrstevní kationty a tvoří tak oktaedrickou síť. U Ba-vermikulitu je v mezivrsteví jen jedna síť molekul vody, obklopená mezivrstevními kationty.

V závislosti na typu mezivrstevního kationtu se také mění rtg. difrakční obraz vermikulitů. Tato změna je pozorovatelná především na poloze a intenzitě bazálních difrakcí. V tab. 7.2 jsou shrnuty polohy prvních bazálních difrakcí u monoiontových forem vermikulitů, které byly připraveny kationtovou výměnou. Rozdíly mezi jednotlivými typy vermikulitů jsou způsobeny především změnami ve struktuře celého mezivrsteví, k nimž při kationtové výměně dochází. Tyto změny souvisejí nejen s typem mezivrstevních kationtu, jejich schopností vytvářet hydratační obaly, ale pochopitelně také s hydratačními podmínkami. Z tohoto hlediska jde v zásadě o čtyři strukturální typy:

1. Mezivrství obsahuje dvě sítě molekul vody, mezi nimiž jsou výměnné kationty (obr. 7.11, vlevo). Tento strukturální typ mezivrsteví mají při dostatečné míře hydratace například Mg-vermikulit a Ca-vermikulit.
2. Mezivrství obsahuje jen jednu síť molekul vody, která je lokalizována mezi dvěma rovinami mezivrstevních kationtů (obr. 7.11, vpravo). Tento strukturální typ mezivrsteví mohou mít například Ba-vermikulit, ale i Na-vermikulit.
3. Mezivrství neobsahuje síť molekul vody, ale jen jednotlivé molekuly. Tento případ byl pozorován například u Li-vermikulitu, kdy je molekula vody s Li lokalizována v prostoru nad ditrigonem tetraedrické sítě (Suquet *et al.*, 1982).
4. Mezivrství neobsahuje molekulární vodu a je saturováno jen kationty, jako například Cs⁺, K⁺ a Rb⁺.

Tabulka 7.2. Polohy první bazální difrakce d_{001} , teoreticky možný počet molekul mezivrstevní vody $n H_2O$ v nejbližší kordinační sféře jednoho kationtu a strukturální typ mezivrsteví STM (výše uvedené body 1 – 4) u vybraných vermikulitů s různými mezivrstevními kationty a hydratačními stavy.

Kationt	d_{001} (Å)	$n H_2O$	STM
Mg ²⁺	14,23	6	1
Ca ²⁺	14,92	6-8	1
Ba ²⁺	12,20	6	2
Sr ²⁺	12,15	4	2
Na ⁺	14,83	6	1
Na ⁺	11,85	2	2
Li ⁺	12,20	2,4	2
Li ⁺	10,01	1	3
K ⁺	10,04	0	4

Strukturu Ca-vermikulitu s $d_{001} = 14,92$ Å zpřesnili de la Calle *et al.* (1977) a výsledky ukázaly, že konfiguraci molekul vody v mezivrství je možno interpretovat nejen jako oktaedrickou, ale i jako hexaedrickou, kdy jeden mezivrstevní kation je ve středu deformované krychle, v jejíž rozích leží molekuly vody. Možné polohy M_i jsou neúplně obsazeny. Klad stavebních jednotek u tohoto Ca-vermikulitu odpovídá homo-homooktaedrickém MDO polytypu $1M_2$ (tab. 6.2), který náleží subfamilií B a má deskriptivní symbol:

$$\left| \begin{array}{ccc} u & u & u \\ x & 0 & x \\ \star & & \end{array} \right|.$$

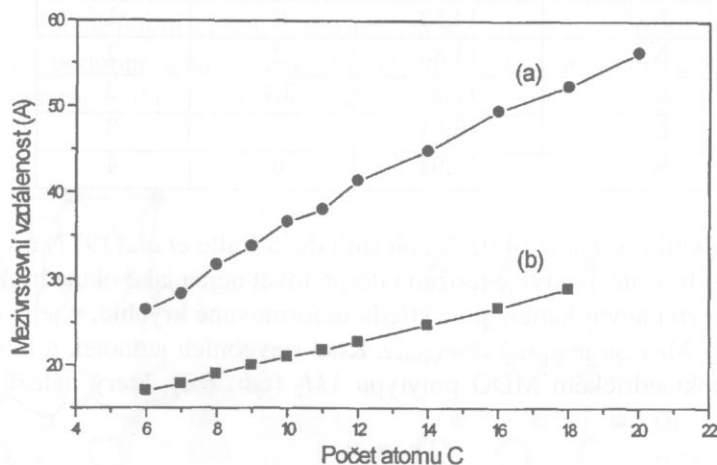
Stejný způsob kladu stavebních jednotek pozorovali de la Calle *et al.* (1978) a Slade *et al.* (1985) u Na-vermikulitu s $d_{001} = 14,83$ Å. Na-vermikulit s $d_{001} = 11,85$ Å má jiné uspořádání molekul vody v mezivrství a klad stavebních jednotek v této struktuře považují Bradley *et al.* (1963) i de la Calle *et al.* (1984) spíše za neuspořádaný. Obdobně je tomu i u struktury Ba-vermikulitu s $d_{001} = 12,20$ Å kterou částečně zpřesnili Telleria *et al.* (1977) a Rausell-Colom *et al.* (1980), ale z výsledku zpřesnění vyplývá, že se jedná o 1-vrstevnou monoklinickou polytypní modifikaci. Sr-vermikulit a oba Li-vermikulity uvedené v tab. 7.2 studovali a popsali Rausell-Colom *et al.* (1980), Le Renard a Mamy (1971) a Suquet *et al.* (1982). Bezvodé vermikulity s mezivrstevními kationty K⁺, Rb⁺, Cs⁺ a Rb⁺ studovali Suquet *et al.* (1981) a uvádí, že i u těchto vermikulitů odpovídá klad stavebních jednotek 1-vrstevnému monoklinickému polytypu.

7.3.2 Formy interkalované organickými molekulami

Při intenzivním sycení vermikulitů organickými látkami lze dosáhnout toho, že jejich molekuly interkalují do mezivrstevních prostor podobně jako u smektitů, což může být spojeno s výraznou expanzí struktury vermikulitu ve směru kolmém na vrstvy. Míra expanze je závislá jak na velikosti interkalovaných molekul, tak i na jejich uspořádání v mezivrstevním prostoru po interkalaci.

Velmi výraznou expanzi struktury lze pozorovat u interkalace Mg-vermikulitu alkylaminovými molekulami $C_nH_{2n+1}NH_2$ s vyšším počtem uhlíkových atomů. Například při interkalaci oktadecylaminem lze dosáhnout mezivrstevní vzdálenosti až 56 Å (Sutherland a MacEwan, 1961). Menší míru expanze struktury vermikulitu lze pozorovat po jeho interkalaci alkylamoniovými kationty $[C_nH_{2n+1}NH_3]^+$ s různou délkou řetězců n od 6 do 18 uhlíkových atomů, kterou popsal Lagaly (1982). Porovnání míry expanze struktury, vyjádřené změnami hodnot mezivrstevních vzdáleností d_{001} v závislosti na počtu atomů C, je patrné z obr. 7.12 pro oba případy alkylamoniových i alkylaminových komplexů. Jak ukázali Weiss *et al.* (2003), závisí mezivrstevní vzdálenost nejen na velikosti alkylamoniových či alkylaminových řetězců, ale také na jejich koncentraci a reakčním čase. Při interkalaci Mg-vermikulitu (VER) oktadecylaminem (ODA) pomocí nízkoteplotního tavení (při 80 °C) směsi Mg-vermikulitu a ODA zjistili, že:

- Při poměru VER:ODA = 2:1 došlo jen k náznakům vytvoření komplexu s velmi difúzní difrakční linií při $d_{001} = 29$ Å, zatímco při poměrech VER:ODA = 1:2 a 1:6 došlo k vytvoření komplexu s $d_{001} = 52 - 58$ Å (tab. 7.3).
- Vývoj komplexu s výraznou mezivrstevní expanzí závisí také na reakčním čase. Při poměru VER:ODA = 1:1 došlo ke vzniku komplexu s $d_{001} = 55$ Å (tab. 7.3) až při 15 a 30 hodinách. Z rtg. difraktogramu tohoto vzorku (obr. 7.13a) je patrný obsah nezreagovaného Mg-vermikulitu.
- Při větším podílu ODA (VER:ODA = 1:2 a 1:6) došlo již po hodině k vytvoření komplexu s $d_{001} = 52$ Å (tab. 7.3) a po 15 i 30 hodinách došlo k výrazné expanzi struktury a vytvoření komplexu s $d_{001} = 58$ Å (obr. 7.13b).



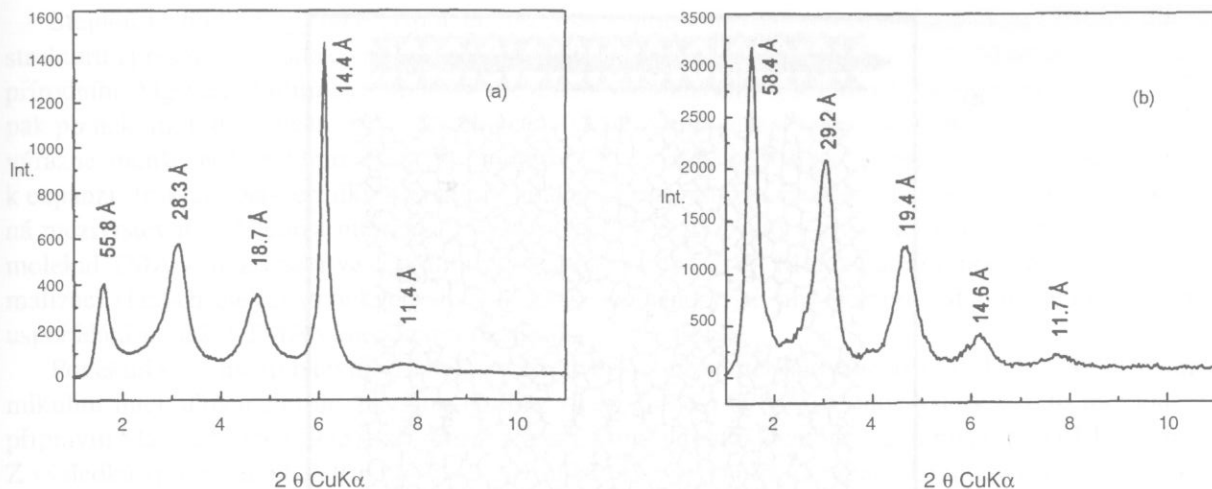
Obr. 7.12. Mezivrstevní vzdálenosti u Mg-vermikulitu interkalovaného alkylaminovými (a) a alkylamoniovými (b) molekulami při zvyšujícím se počtu uhlíkových atomů od 6 do 18. Kroužkem jsou označeny hodnoty, které publikovali Sutherland a MacEwan (1961) pro alkylaminové komplexy a čtvercem jsou označeny hodnoty publikované Lagalym (1982) pro alkylamoniové komplexy.

Tabulka 7.3. Polohy první bazální difrakce d_{001} u Mg-vermikulitu (VER) interkalovaného oktadecylaminem (ODA) pomocí nízkoteplotního (při 80 °C) tavení při různých molárních poměrech VER:ODA.

Reakční čas (hod.)	d_{001} (Å)			
	VER:ODA (molární poměr)			
	2:1	1:1	1:2	1:6
1	14,3*	14,3*	51,5	51,7
3	~ 29 ⁺	~ 29 ⁺	52,9	53,6
15	~ 29 ⁺	54,7	58,3	58,4
30	~ 29 ⁺	55,8	58,3	58,4

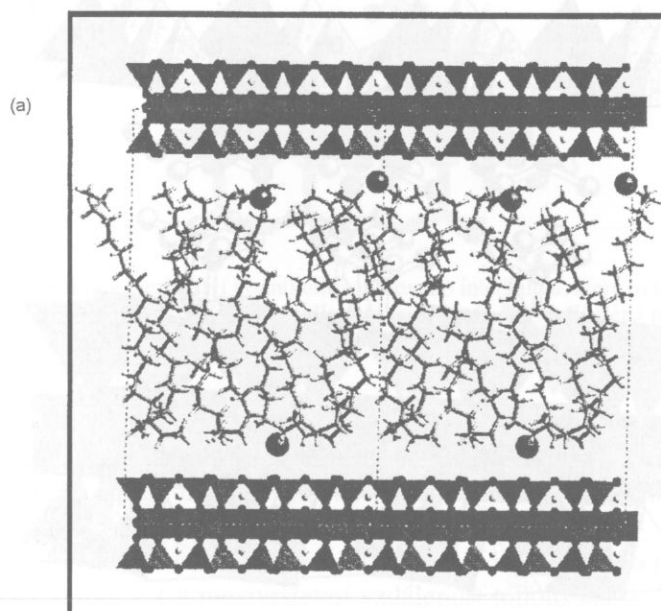
* Identifikován pouze Mg-vermikulit.

+ Kromě nezreagovaného Mg-vermikulitu obsahoval difrakční záznam velmi difúzní linii s ~ 29 Å a nízkou intenzitou.

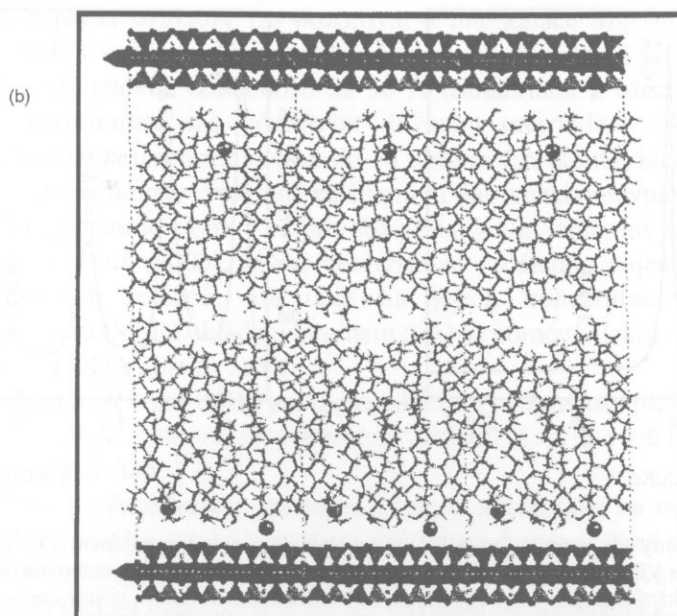


Obr. 7.13. Rtg. difrakční záznamy Mg-vermikulitu (VER) interkalovaného oktadecylaminem (ODA). (a) Difrakční záznam vzorku připraveného při poměru VER:ODA = 1:1 a reakčním čase 30 hodin. Zbytek původního nezreagovaného vermikulitu je patrný z jeho nejsilnější difrakční linie při $d_{001} = 14,4$ Å. (b) Difrakční záznam vzorku připraveného při poměru VER:ODA = 1:6 a reakčním čase 30 hodin.

Dobrou představu o tom, jak vypadá uspořádání interkalovaných molekul v mezivrstvích, lze vytvořit metodami molekulárního modelování, podobně jak bylo ukázáno u montmorillonitu (kap. 5). Na základě optimalizace slabých elektrostatických sil se ukázalo (Weiss *et al.*, 2003), že při koncentraci 2 molekul ODA na jednovrstevnou základní buňku Mg-vermikulitu lze dosáhnout jednovrstevného uspořádání molekul ODA (obr. 7.14a) s mezivrstevní vzdáleností 30,6 Å, přičemž řetězce ODA jsou vzájemně propleteny. Při vyšší koncentraci molekul ODA (4 a 5 molekul na základní buňku Mg-vermikulitu) dojde k vývoji uspořádání molekulárních řetězců ODA do dvou vrstev tak, že lze dosáhnout mezivrstevních vzdáleností 52,5 až 57,7 Å. Při mezivrstevní vzdálenosti 57,7 Å (obr. 7.14b) jsou molekulární řetězce méně deformované a svírají s bazální plochou vrstvy 2:1 úhel přibližně rovný 85°, ale při nižší koncentraci ODA může dojít k deformaci řetězců ODA, takže mezivrstevní vzdálenost je pak nižší (52,5 Å).

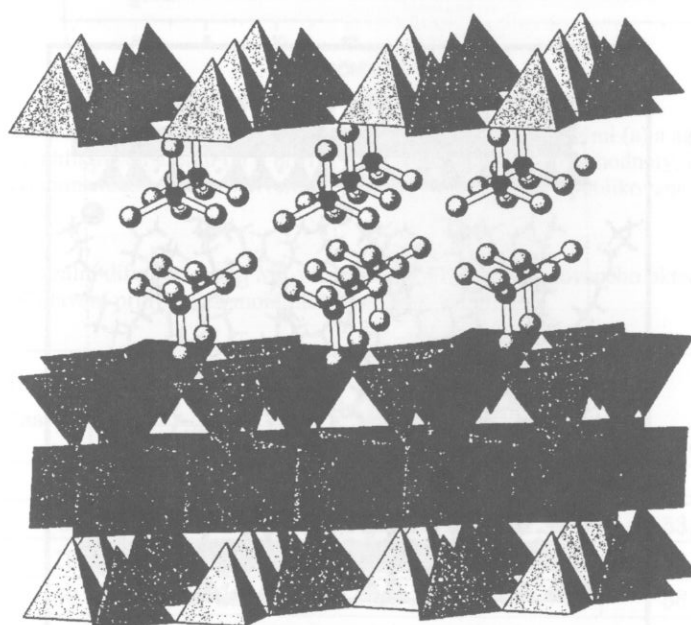


Obr. 7.14. pokračování na další straně



Obr. 7.14. Struktura mezivrstev Mg-vermikulitu interkalovaného oktadecylaminem (ODA). (a) Při koncentraci 2 molekul ODA na základní buňku Mg-vermikulitu, s $d_{001} = 30,6$ Å. (b) Při koncentraci 5 molekul ODA na základní buňku Mg-vermikulitu, s $d_{001} = 57,7$ Å (podle Weisse *et al.*, 2003).

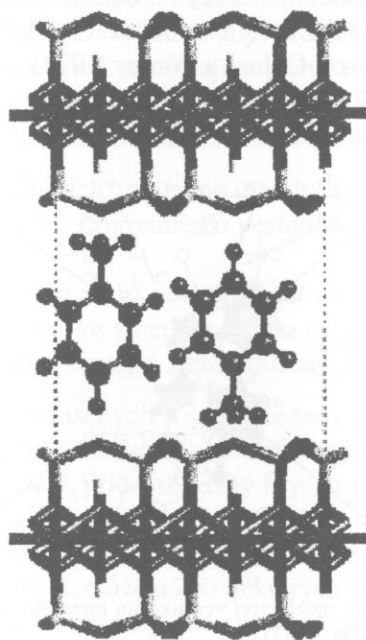
Na rozdíl od výše popsané metody nízkoteplotního tavení směsi přírodního vermikulitu a organické látky, je v dosavadních pracích využívána metoda interkalace organických kationtů probíhající na bázi iontovýmenné reakce, například při použití vodných roztoků chloridů, které obsahují příslušné organické kationty. Před vlastní interkalací organickými kationty je přírodní vermikulit nejprve převeden na monoiontovou formu. Touto technikou byly také připraveny vermikulit/alkyl-amoniové interkaláty, u nichž Johns a Sen Gupta (1967) předpokládali náklon alkyl-amoniových řetězců ve strukturách interkalovaných vermikulitů a to na základě geometrických úvah a rgt. difrakčních experimentů, získaných jejich analýzou. Vzorky těchto interkalátů byly připraveny reakcí monoiontového Li-vermikulitu s roztoky chloridů aminů.



Obr. 7.15. Struktura dvojvrstevného uspořádání organických molekul v mezivrstevní vermikulitu, interkalovaného tetramethylamoniem, s mezivrstevní vzdáleností 13,5 Å (podle Vahedi-Faridiho a Guggenheima, 1997).

Stejnou technikou byl také připraven vermikulit interkalovaný tetramethylamoniem (TMA), jehož strukturu zpřesnili (z monokrystalových dat) Vahedi-Faridi a Guggenheim (1997). Malé monokrystaly přírodního Mg-vermikulitu byly nejprve převedeny intenzivním sycením na Na-vermikulit a tento byl pak po několika týdnech sycením roztokem chloridu TMA. Vzhledem k tomu, že velikost molekul TMA je výrazně menší, než je tomu u alkyl-amoniových řetězců, nedošlo v tomto případě po interkalaci k expanzi struktury Na-vermikulitu (autory udávaná mezivrstevní vzdálenost byla 14,11 Å), ale výsledná mezivrstevní vzdálenost interkalátu byla menší (13,5 Å). Autory zjištěné dvojevrstevné uspořádání molekul TMA v mezivrstvi vermikulitu je uvedeno na obr. 7.15. Molekulárním modelováním a minimalizací slabých elektrostatických sil bylo však nalezeno ještě jiné poměrně stabilní jednovrstevné uspořádání molekul TMA v mezivrstvi (Čapková *et al.*, 1999).

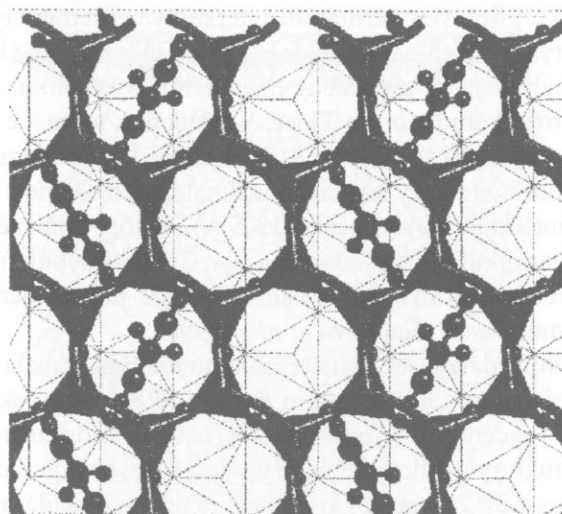
Poněkud větší mezivrstevní vzdálenost než u vermikulitu interkalovaného TMA byla zjištěna u vermikulitu interkalovaného molekulami anilinu a tato činila 14,78 Å. Monokrystaly tohoto interkalátu připravili Slade a Stone (1983) sycením Na-vermikulitu v roztoku chloridu anilinu po dobu 10-ti týdnů. Z výsledků zpřesnění jeho struktury uvedenými autory vyplynulo, že organické molekuly jsou v mezivrstvi orientovány kolmo k vrstvám 2:1, což bylo potvrzeno také molekulárním modelováním (Čapková *et al.*, 1999). Dvě projekce struktury vermikulitu interkalovaného molekulami anilinu (podél osy X a Z), které jsou výsledkem optimalizace slabých elektrostatických sil jsou uvedeny na obr. 7.16 a 7.17. Stabilní uspořádání molekul anilinu, které jsou orientovány kolmo k vrstvám 2:1, je patrné z projekce na obr. 7.16 a z projekce struktury podél osy Z (kolmo k vrstvám 2:1, obr. 7.17) je dobře vidět uložení molekul anilinu ve volném prostoru nad přilehlými tetraedrickými sítěmi vrstev 2:1.



Obr. 7.16. Uložení molekul anilinu v mezivrstvi vermikulit/anilinového interkalátu, které bylo zjištěno molekulárním modelováním po optimalizaci slabých elektrostatických sil (podle Čapkové *et al.*, 1999). Zjištěná mezivrstevní vzdálenost u tohoto modelu byla 14,7 Å, což odpovídá experimentální hodnotě 14,8 Å.

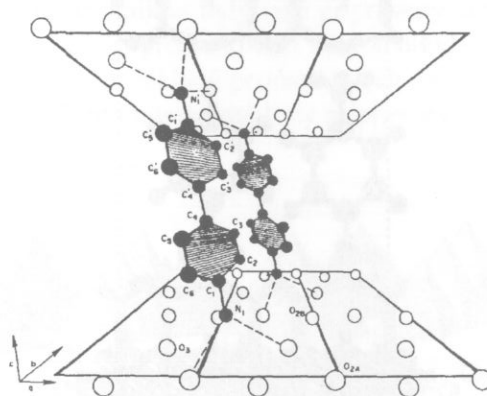
Uspořádání organických molekul v mezivrstvi vermikulitu interkalovaného molekulami benzidinu zjistili Slade a Raupach (1982). Na rozdíl od výše zmíněného anilinového interkalátu, jsou molekuly benzidinu vůči vrstvám 2:1 mírně nakloněny, což je patrné i ze schematizované projekce struktury mezivrstvi tohoto interkalátu, uvedené na obr. 7.18.

Vzhledem k velikosti interkalovaných molekul benzidinu došlo v tomto případě k expanzi struktury ve směru kolmém na vrstvy 2:1 a mezivrstevní vzdálenost tohoto interkalátu činila 19,25 Å. Také v tomto případě byly monokrystaly interkalátu připraveny stejným postupem jako u vermikulit/anilinového komplexu, jen s tím rozdílem, že pro sycení byl použit roztok dihydrochloridu benzidinu.



Obr. 7.17. Projekce struktury vermikulit/anilinového interkalátu podél osy Z, ukazující uložení molekul anilinu ve volných prostorách nad tetraedrickými sítěmi, které bylo zjištěno molekulárním modelováním po optimalizaci slabých elektrostatických sil (Čapková *et al.*, 1999). Polyedricky jsou zobrazeny tetraedry spodní vrstvy 2:1.

Několik uvedených příkladů vermikulitů interkalovaných organickými látkami zdaleka nepokrývá všechny dosud studované a publikované interkaláty na bázi vermikulitové struktury. Kromě koncepční a sumarizující práce Lagalyho (1987) lze čtenáře odkázat na další práce, popisující například interkalované vermikulity ornitinem (Rausell-Colom a Fornes, 1974), cetylpyridinem (Slade *et al.*, 1978), piperidinem (Iglesias a Steinfink, 1974) a lysinem (Raupach *et al.*, 1975).



Obr. 7.18. Schematizovaná projekce struktury mezivrstev vermikulitu interkalovaného molekulami benzidinu s mezivrstevní vzdáleností 19,25 Å (podle Slade a Raupacha, 1982).

Kapitola 8.

Smíšené struktury

8.1 Strukturální stavba

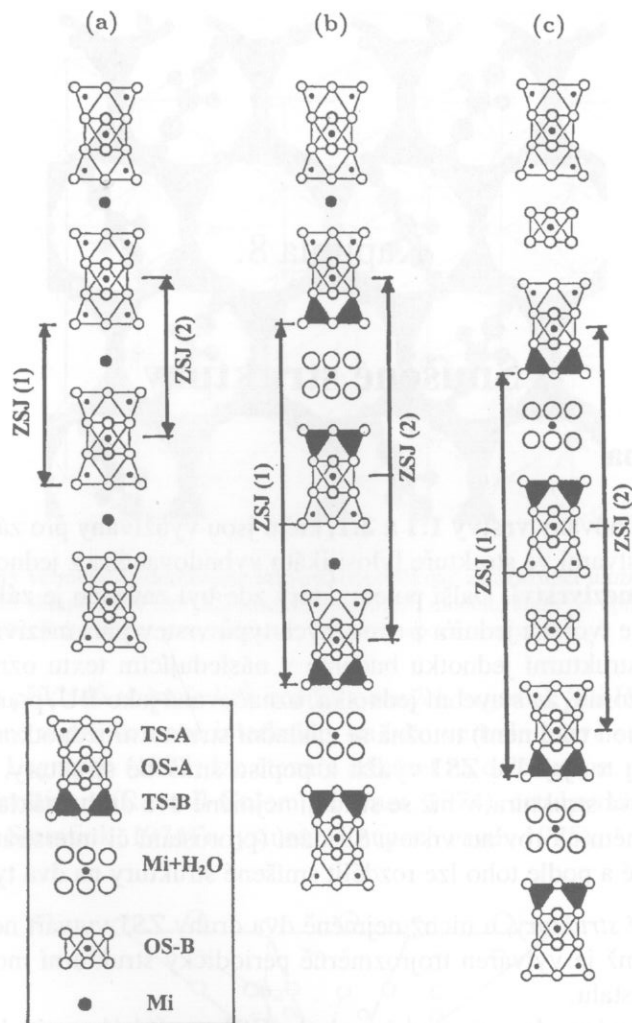
V kap. 1.2.1. byly definovány **vrstvy 1:1 a 2:1**, které jsou využívány pro základní klasifikaci fylosilikátů a prostor mezi vrstvami ve struktuře fylosilikátu vybudovaného z jednoho, nebo druhého typu vrstev byl označen jako **mezivrstvi**. Další pojem, který zde byl zaveden je **základní strukturální jednotka** fylosilikátu, která je tvořena jedním z uvedených typů vrstev plus mezivrstvi a představuje jeho úplné složení. Základní strukturální jednotku budeme v následujícím textu označovat jako **ZSJ** a na tomto místě je dobré upozornit, že stavební jednotka, označovaná jako BU, používaná při popisu polytypů, nemusí být (a většinou také není) totožná se základní strukturální jednotkou.

Podívejme se nyní na to, jak lze ZSJ využít k popisu smíšené struktury. Pod pojmem **smíšená struktura** se rozumí taková struktura, v níž se střídají nejméně dva druhy základních strukturálních jednotek a to ve směru kolmém na rovinu vrstev. Střídání (prorůstání či interstratifikace) ZSJ může být pravidelné či nepravidelné a podle toho lze rozdělit smíšené struktury na dva typy:

- *Pravidelně smíšené struktury*, u nichž nejméně dva druhy ZSJ vytváří novou a větší ZSJ a tato se pak opakuje, čímž je vytvářen trojrozměrně periodický strukturální motiv stejně, jak je tomu v uspořádaném krystalu.
- *Nepravidelně smíšené struktury*, u nichž se druhy ZSJ nestřídají pravidelně a u vzniklého strukturálního motivu chybí periodicitu ve směru kolmém na vrstvy. Ve většině případů je přírodní výskyt těchto smíšených struktur častější, nežli smíšených struktur pravidelných.

Z výše uvedeného vyplývá, že u smíšených struktur se tedy jedná o interstratifikaci na úrovni ZSJ (v řádu desítek Å) a nejedná se tedy o mechanickou směs krystalitů (v řádu stovek Å), nebo částic (v řádu několika μ m), dvou či více fází, přičemž každý krystalit nebo částice by obsahovaly vždy jen jeden druh ZSJ. Při interpretaci interstratifikace na úrovni ZSJ však narážíme na jisté problémy a to v souvislosti s uvedenou definicí smíšených struktur a výběrem základních strukturálních jednotek jejich komponent. Jak upozornil Güven (1991), může u ZSJ některých komponent docházet ke vzniku „polárních“ 2:1 vrstev, jejichž tetraedrická síť má na jedné straně oktaedrické síť jiné složení a náboj, nežli tetraedrická síť na straně druhé. Uvažujme strukturu illitu s tetraedrickými sítěmi, jejichž složení je $(\text{Si}_{3,2} \text{Al}_{0,8}) \text{O}_8$. Obě tetraedrické síť 2:1 vrstvy jsou stejné a mají náboj $x = -0,8$. Pro charakterizaci struktury lze použít jak ZSJ(1), která obsahuje 2:1 vrstvu + mezivrstvi, tak i ZSJ(2), která obsahuje mezivrstvi a k němu přilehlé poloviny vrstev 2:1. Oba výběry jsou ekvivalentní a jsou znázorněny na obr. 8.1a. Uvažujme dále analogickou situaci pro montmorillonit, který má však tetraedrické síť se složením $(\text{Si}_{3,7} \text{Al}_{0,3}) \text{O}_8$. Obě tetraedrické síť 2:1 vrstvy jsou také stejné, ale s nižším nábojem $x = -0,3$. Také zde lze analogicky vybrat jeden z ekvivalentních výběrů ZSJ(1), nebo ZSJ(2).

Představme si však situaci, která nastane při střídání ZSJ illitu (I) a montmorillonitu (M) v pravidelné smíšené struktuře IMIMIMI... (obr. 8.1b). Tetraedrické síť, které přiléhají s obou stran k mezivrstvi s hydratovanými mezivrstevními kationty (TS-B) by měly být ty, jež mají nižší náboj ($x = -0,3$) a tetraedrické síť přiléhající k nehydratovaným mezivrstevním kationtům (TS-A) by měly mít náboj vyšší ($x = -0,8$). Tato skutečnost vede k polaritě 2:1 vrstev, jejichž existenci předpokládají například Sudo *et al.* (1962), Weiss *et al.* (1970) a Lagaly (1979). Pro popis takové struktury můžeme použít opět

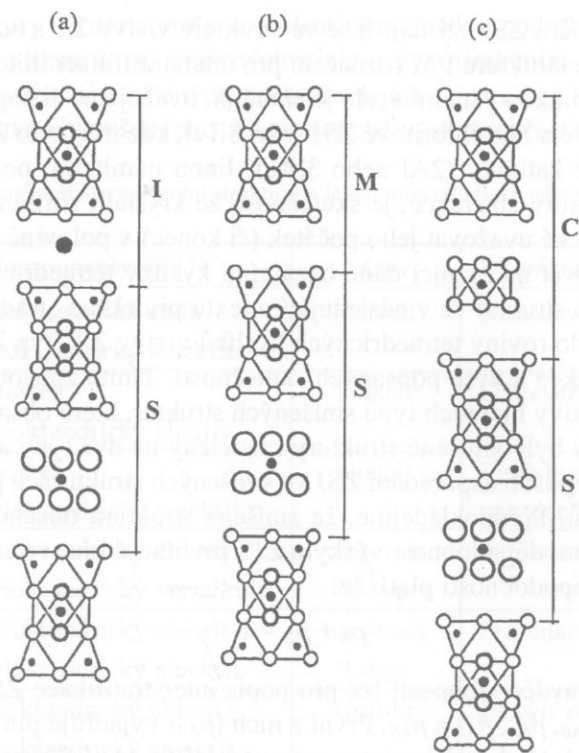


Obr. 8.1. Schematické zobrazení struktury illitu (a), pravidelně smíšené struktury illitu a montmorillonitu (b) a pravidelně smíšené struktury chloritu a smektitu (c). Jako ZSJ(1) a ZSJ(2) jsou označeny různé výběry základních strukturálních jednotek pro popis těchto struktur. TS-A označuje tetraedrickou síť s větším nábojem, TS-B tetraedrickou síť s nižším nábojem, OS-A označuje oktaedrickou síť vrstvy 2:1, OS-B mezivrstevní oktaedrickou síť chloritu, $Mi+H_2O$ označuje hydratované mezivrstevní kationty a Mi nehydratované mezivrstevní kationty.

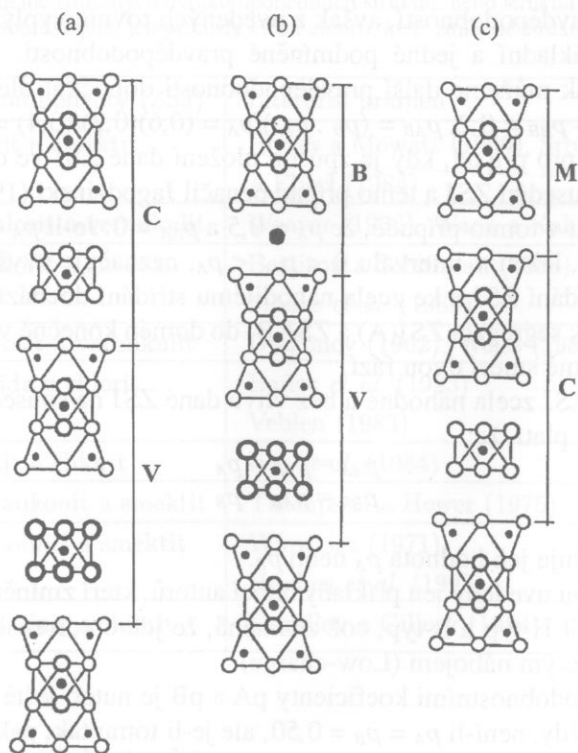
dva ekvivalentní výběry *větších* ZSJ(1) a ZSJ(2), jak je znázorněno na obr. 8.1b, neboť oba typy ZSJ se ve smíšené struktuře periodicky opakují (ve směru kolmém na vrstvy). Problém však nastává s interpretací obsahu těchto *větších* ZSJ, zahrneme-li do úvah polaritu 2:1 vrstev. Deklarujeme-li smíšenou strukturu jako pravidelné střídání illitových a montmorillonitových ZSJ, tj. IMIMIMI..., pak taková *větší* ZSJ(1) obsahuje ZSJ(I) + ZSJ(M), ale v illitové i montmorillonitové ZJS máme tetraedrické síť s odlišným složením a nábojem (polární 2:1 vrstvy). Nejde tedy přesně ani o illitovou, ani o montmorillonitovou ZSJ. Z tohoto hlediska je tedy lepší definovat tuto smíšenou strukturu jako sekvenci polárních vrstev 2:1, mezi nimiž se střídá illitové a montmorillonitové mezivrstvy, tj. nehydratované mezivrstevní kationty s hydratovanými. Tomuto pojetí pak lépe odpovídá výběr *větší* ZSJ(2) – obr. 8.1b, která obsahuje

- illitovou ZSJ, definovanou jako $1/2$ oktaedrické síť 2:1 vrstvy (OS-A) + TS-A + Mi + TS-A + $1/2$ OS-A a
- montmorillonitovou ZSJ, definovanou jako $1/2$ oktaedrické síť 2:1 vrstvy (OS-A) + TS-B + hydratované Mi + TS-B + $1/2$ OS-A.

Popsaný přístup je korektnější pro popis smíšených struktur, které obsahují polární 2:1 vrstvy, ale jeho výhody se stírají u smíšených struktur, které polární 2:1 vrstvy neobsahují. Navíc může kompli-



Obr. 8.2. Schematické zobrazení strukturních motivů, které jsou obsaženy ve smíšených strukturách: (a) illitu a smektitu – I/S, (b) mastku a smektitu – M/S, (c) chloritu a smektitu – C/S. Na obrázku jsou vyznačeny ZSJ jednotlivých komponent těchto struktur. Popis grafického zobrazení strukturních částí TS (graficky zde není rozlišena TS-A a TS-B), OS-A, OS-B, $Mi+H_2O$ a Mi je stejný, jako na obr. 8.1.



Obr. 8.3. Schematické zobrazení strukturních motivů, které jsou obsaženy ve smíšených strukturách: (a) chloritu a vermikulitu – C/V, (b) biotitu a vermikulitu – B/V, (c) mastku a chloritu – M/C. Na obrázku jsou vyznačeny ZSJ jednotlivých komponent těchto struktur. Popis grafického zobrazení strukturních částí TS (graficky zde není rozlišena TS-A a TS-B), OS-A, OS-B, a Mi je stejný, jako na obr. 8.1 a oktaedrická síť v mezivrstvívě vermikulitu má, oproti chloritům, vyznačeny molekulou vody zvýrazněnými kroužky.

kovat například problém výběru ZSJ, střídají-li se ve struktuře vrstvy 2:1 s odlišným složením oktaedrických kationtů. Ve smíšené struktuře I/M (označení pro interstratifikaci illitových a montmorillonitových ZSJ) však není tato námitka významná, ale je aktuální, uvažujeme-li například pravidelnou interstratifikaci montmorillonitové a Mg-chloritové ZSJ (obr. 8.1c), kde mají tyto ZJS(M) a ZSJ(C) na obou koncích odlišné oktaedrické kationty (2Al nebo 3Mg). Jinou námitkou, podporující užívání výběru typu ZSJ(1) i za cenu jisté míry abstrakce, je skutečnost, že krystalit smíšené struktury někde začíná a někde končí a je nerealistické uvažovat jeho počátek (či konec) v polovině oktaedrické sítě 2:1 vrstvy, ale lze jej naopak očekávat na hranici dané bazálními kyslíky tetraedrické sítě (Dric a Sacharov, 1976). Při popisu smíšených struktur se v následujícím textu přidržíme „tradičního“ pojetí, kdy počátek větší ZSJ bude položen do roviny tetraedrických kyslíků vrstvy 2:1 (typ ZSJ(1)) s tím, že si budeme vědomi jisté míry abstrakce a výše popsaných skutečností. Tímto způsobem jsou také na obr. 8.2 a 8.3 popsány strukturální motivy hlavních typů smíšených struktur, které obsahují vrstvy 2:1.

Na počátku této kapitoly byly smíšené struktury rozděleny na dva typy a to pravidelné a nepravidelné. Míru pravidelnosti a způsob uspořádání ZSJ ve smíšených strukturách popisujeme pomocí pravděpodobnostních koeficientů. Předpokládejme, že smíšená struktura obsahuje dva druhy ZSJ, které označíme jako A a B. Pak pravděpodobnost výskytu ZJS prvního druhu ve struktuře bude p_A a druhého druhu p_B . Pro tyto pravděpodobnosti platí, že:

$$p_A + p_B = 1$$

Kromě těchto základních pravděpodobností lze pro popis interstratifikace ZSJ použít další čtyři podmíněné pravděpodobnosti p_{AB} , p_{BA} , p_{AA} a p_{BB} . První z nich (p_{AB}) vyjadřuje pravděpodobnost, s níž bude ZSJ(B) následovat po ZSJ(A). Obdobně lze interpretovat i další podmíněné pravděpodobnosti, pro něž obecně platí tři následující vztahy:

$$\begin{aligned} p_{AA} + p_{AB} &= 1 \\ p_{BB} + p_{BA} &= 1 \\ p_A \cdot p_{AB} &= p_B \cdot p_{BA} \end{aligned}$$

Celkově tedy máme šest pravděpodobností, avšak z uvedených rovnic vyplývá, že k popisu postačuje, známe-li hodnotu jedné základní a jedné podmíněné pravděpodobnosti. Máme-li například dáno, že $p_A = 0,4$ a $p_{BB} = 0,8$, pak můžeme další pravděpodobnosti dopočítat dle uvedených rovnic takto: $p_B = 1 - p_A = 0,6$, $p_{BA} = 1 - p_{BB} = 0,2$, $p_{AB} = (p_B \cdot p_{BA})/p_A = (0,6)(0,2)/(0,4) = 0,3$, $p_{AA} = 1 - p_{AB} = 0,7$. Tyto skutečnosti však platí pro případ, kdy je způsob uložení dané ZSJ ve dvojkomponentní smíšené struktuře ovlivňován jen sousedící ZSJ a tento případ označil Jagodzinski (1949) jako $R = 1$. Pro zcela pravidelné střídání ZSJ platí v tomto případě, že $p_A = 0,5$ a $p_{AA} = 0$. Je-li $p_A < 0,5$ pak hodnota podmíněné pravděpodobnosti p_{AA} , ležící v intervalu $0 < p_{AA} < p_A$, naznačuje zvyšující se tendenci smíšené struktury k nahodilému střídání ZSJ a ke zcela nahodilému střídání dochází, je-li $p_{AA} = p_A$. V situaci, kdy je $p_{AA} > p_A$, dochází již k segregaci ZSJ(A) a ZSJ(B) do domén konečné velikosti (krystalitů) a smíšená struktura se stává vlastně směsí dvou fází.

Případ, kdy je střídání ZSJ zcela náhodné a bez vlivu dané ZSJ na sousední ZSJ, byl označen jako $R = 0$. V tomto případě pak platí, že:

$$\begin{aligned} p_{AA} &= p_{BA} = p_A \\ p_{BB} &= p_{AB} = p_B \end{aligned}$$

a pro popis struktury postačuje jen hodnota p_A nebo p_B .

V posledním sloupci jsou uvedeny jen příklady citací autorů, kteří zmíněné struktury popsali. Mezi názvy se vyskytuje corrensit H-typ a L-typ, což znamená, že jde o corrensit s vysokým nábojem 2:1 vrstev (High-charge) a s nízkým nábojem (Low-charge).

V souvislosti s pravděpodobnostními koeficienty p_A a p_B je nutno ještě zdůraznit, že interstratifikace ZSJ je nepravidelná vždy, není-li $p_A = p_B = 0,50$, ale je-li tomu tak, pak ještě nemusí být struktura pravidelně smíšená.

Podle názoru řady autorů (viz např. Reynolds, 1980; Moore a Reynolds, 1997) výskyt smíšených struktur s interstratifikací dvou druhů ZSJ v přírodě výrazně převažuje nad strukturami s více druhy ZSJ a rovněž nepravidelné smíšené struktury jsou mnohem častější, nežli smíšené struktury pravidelné. Podle závěrů nomenklaturní komise AIPEA (Bailey *et al.*, 1982) jsou však jménem označeny jen

pravidelně smíšené struktury. Kritéria pro jejich identifikaci budou podrobněji rozebrána v následující kap. 8.2, která pojednává o identifikaci smíšených struktur rtg. difrakčními metodami. V tab. 8.1 je přehled dosud popsaných pravidelně smíšených struktur s jejich mineralogickými názvy a v tab. 8.2 jsou uvedeny příklady nepravidelně smíšených struktur, jejichž výskyt v přírodě byl zaznamenán.

Tabulka 8.1. Pravidelně smíšené dvojkomponentní struktury a jejich mineralogické názvy.

Ozn.	Komponenty (ZSJ)	Název	Literární pramen
S/S	dioktaedrická slída dioktaedrický smektit	rectorit	Brindley (1956)
M/C	mastek trioktaedrický chlorit	kulkeit	Schreyer <i>et al.</i> (1982)
M/S	mastek trioktaedrický smektit	aliettit	Veniale a van der Marel (1968)
C/V	trioktaedrický chlorit trioktaedrický vermikulit	corrensit H-typ	Johnson (1964)
C/S	trioktaedrický chlorit trioktaedrický smektit	corrensit L-typ	Schlenker (1971)
C/S	dioktaedrický chlorit dioktaedrický smektit	tosudit	Brown <i>et al.</i> (1974)
S/V	trioktaedrická slída trioktaedrický vermikulit	hydrobiotit	Reynolds (1971)

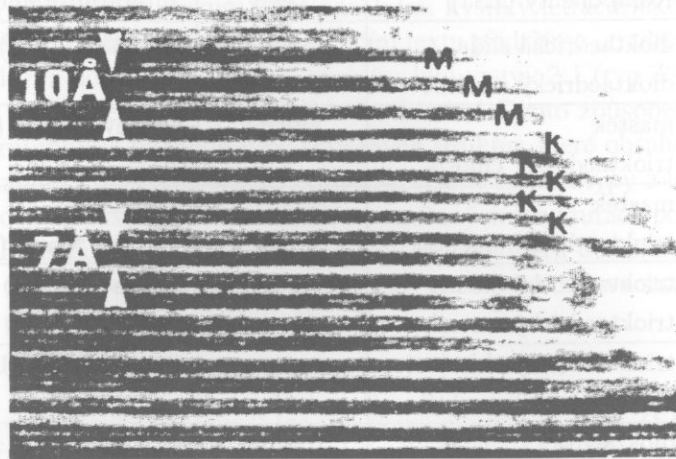
Tabulka 8.2. Příklady nepravidelně smíšených dvojkomponentních struktur, nebo struktur s různou mírou tendence k pravidelnosti. V posledním sloupci jsou uvedeny jen příklady citací autorů, kteří zmíněné struktury studovali.

Ozn.	Komponenty (ZSJ)	Literární pramen
I/S	illit a smektit	Hower a Mowatt (1966), Środoń a Eberl (1984)
C/V	chlorit a vermikulit	Weaver (1956), Wada a Kakuto (1989)
C/S	chlorit a smektit	Bettison a Schiffman (1988) Moore <i>et al.</i> (1989)
B/V	biotit a vermikulit	Djakonov (1962), Weiss (1980)
S/C	slída a chlorit	Baños <i>et al.</i> (1983) Veblen (1983)
I/C	illit a chlorit	Lee <i>et al.</i> (1984)
G/S	glaukonit a smektit	Thompson a Hower (1975)
K/S	kaolinit a smektit	Wiewióra (1971), Hughes <i>et al.</i> (1993)
K/C	kaolinit a chlorit	Brindley a Gillery (1954)

8.2 Identifikace smíšených struktur

O existenci interstratifikace u fylosilikátů (ale také u jiných minerálů) na úrovni ZSJ získáváme stále nové poznatky s rozvojem experimentálních metod a to především s rozvojem vysoce rozlišovací transmisní elektronové mikroskopie (viz také kap. 3.1.2.2), která dovoluje přímo měřit výšku jedno-

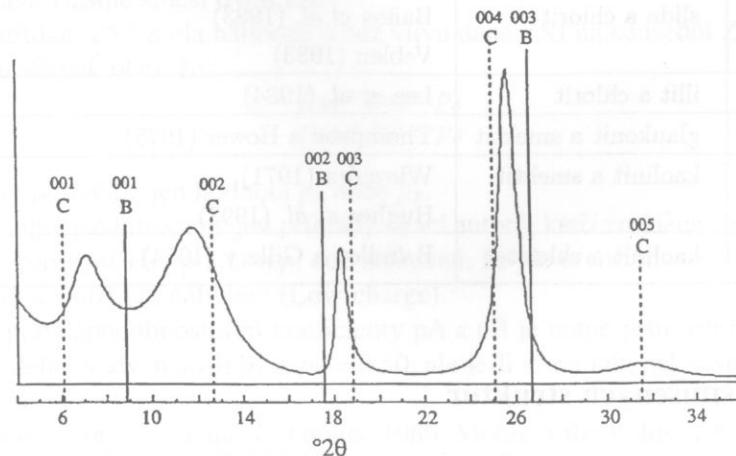
tlivých ZSJ. Této problematice byla již věnována řada významných prací (viz např. Ahn a Peacor, 1985, 1987; Veblen *et al.*, 1990; Veblen, 1991). Pro ilustraci toho, že je možno touto technikou identifikovat základní strukturální jednotky různých rozměrů (ve směru kolmém k vrstvám), je na obr. 8.4 zachyceno prorůstání základních strukturálních jednotek kaolinitu a biotitu v tenkém řezu okrajem biotitové šupinky, která je mírně kaolinizována. Bílé pruhy odpovídají mezivrstvím, které je atomárně „nejřidčeji“ obsazené místo struktury.



Obr. 8.4. Prorůstání základních strukturálních jednotek kaolinitu (7 Å), označených písmenem K a biotitu (10 Å), označených písmenem M, v kaolinizované biotitové šupince. Toto zobrazení bylo získáno pomocí HRTEM na tenkém řezu okraje šupinky (Weiss *et al.*, 1992b).

I přes rozvoj nových experimentálních metod, však zůstává pro identifikaci smíšených struktur stále nejpoužívanější metodou prášková rtg. difrakční analýza. Difraktogram nepravidelně smíšené struktury má dva základní rysy, kterými se liší od difraktogramu pravidelné struktury:

1. Polohy bazálních difrakcí (d -hodnoty) nejsou na difraktogramu nepravidelně smíšené struktury v racionální (periodické) sekvenci ($d_{00l} \neq d_{001}/l$). Taková sekvence bazálních difrakcí bývá označována jako neracionální.
2. Některé bazální difrakce mají výrazně větší pološířku, nežli zbývající. U periodické struktury se pološířka difrakcí $00l$ systematicky zvyšuje s difrakčním úhlem a jejich rozšíření závisí na velikosti krystalitů (viz kap. 3). U nepravidelně smíšených struktur je rozšíření některých difrakcí navíc ovlivněno „interstratifikačním efektem“.



Obr. 8.5. Vypočítaný difrakční záznam nepravidelně smíšené struktury biotitu(0,5) a chloritu(0,5) pro záření $\text{CuK}\alpha$. Pozice bazálních difrakcí biotitu (B) a chloritu (C) jsou vyznačeny svislými čarami (podle Reynolds, 1988).

První bod si můžeme dobře ilustrovat na difraktogramu nepravidelně smíšené struktury biotitu(0,5) a chloritu(0,5), který je uveden na obr. 8.5. Pozice bazálních difrakcí čistého biotitu (B) a chloritu (C) jsou vyznačeny čarami a difrakční maxima smíšené struktury leží mezi těmito čarami. Této skutečnosti si všiml již Méring (1949), který považoval pozorované difrakční linie smíšené struktury za jakýsi „kompromis“ mezi polohami a intenzitami difrakcí samostatných komponent smíšené struktury. Míra periodičnosti sekvence bazálních difrakcí se proto stala významným kritériem pro rozlišení pravidelné a nepravidelné smíšené struktury.

Nomenklaturní komise AIPEA doporučuje hodnotit míru periodičnosti koeficientem variability (CV), což je vlastně vyjádření standardní odchylky vyjádřené v procentech:

$$CV = \frac{100 s}{\bar{x}},$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

kde x_i jsou násobky $l.d_{00l}$ pro jednotlivé bazální difrakce, \bar{x} je průměrná hodnota z jednotlivých x_i a $i = 1, 2, 3, \dots, n$ je počet těchto difrakcí. Je-li hodnota CV menší než 0,75, pak jde podle komise AIPEA (Bailey *et al.*, 1982) o periodickou sekvenci hodnot d_{00l} a tím také o smíšenou strukturu s pravidelnou interstratifikací. Výpočet hodnoty CV je pro ilustraci uveden v tab. 8.3, kde jsou pro srovnání uvedeny d -hodnoty difrakcí 00 l , zjištěné jak u pravidelné smíšené struktury chloritu a etylenglykolem syceného smektitu, tak nepravidelné struktury stejného typu s $p_C = 0,7$ a $p_S = 0,3$.

Druhý bod, týkající se změn v pološířkách difrakcí, je rovněž zřejmý z obr. 8.5, kde jsou na difraktogramu nepravidelně smíšené struktury biotitu(0,5) a chloritu(0,5) rozšířené první dvě bazální difrakce, zatímco třetí a čtvrtá jsou ostré. Ostré difrakce leží mezi bazálními difrakcemi 002/003 a 003/004 biotitu a chloritu (na obr. 8.5 jsou vyznačeny čarami) a diference mezi jejich polohami (d -hodnotami) jsou výrazně menší, než je tomu u difrakcí rozšířených. Tyto skutečnosti lze kvantifikovat (a predikovat), pomocí tzv. koeficientu rozšíření Q , na základě zmíněného Méringova (1949) principu.

Tabulka 8.3. Výpočet koeficientu variability u pravidelné smíšené struktury chloritu a etylenglykolem syceného smektitu (C/EG-S) a u nepravidelné struktury stejného typu s $p_C = 0,7$ a $p_S = 0,3$ (podle Moore a Reynoldse, 1997).

Pravidelná struktura C/EG-S			Nepravidelná struktura C/EG-S		
l	d_{00l} [Å]	$l.d_{00l}$	l	d_{00l} [Å]	$l.d_{00l}$
1	31,31	31,31	1	15,29	15,29
2	15,73	31,46	2	7,41	14,82
4	7,78	31,12	3	4,74	14,22
5	6,23	31,15	4	3,49	13,96
6	5,19	31,14	5	2,83	14,15
7	4,46	31,22	7	2,05	14,35
8	3,89	31,12	9	1,56	14,04
9	3,46	31,14			
10	3,11	31,10			
\bar{x}		31,20			14,40
CV		0,38 %			3,34 %

K odhadu pravděpodobnostních koeficientů definujících míru pravidelnosti interstratifikace smíšené struktury lze použít postup, navržený MacEwanem (1956). Tento je založený na znalosti intenzit bazálních difrakcí smíšené struktury a na výpočtu rozvoje funkce $W(R)$, která je vyjádřením pravděpodobnosti výskytu dané mezivrstevní vzdálenosti R ve smíšené struktuře. K vyjádření zmíněné funkce lze použít Fourierovou transformaci:

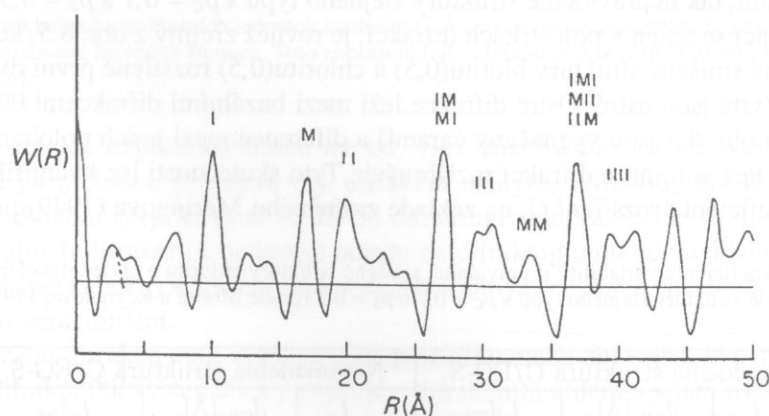
$$W(R) = \sum \frac{I}{L_p G^2} \cos(4\pi R \frac{\sin \Theta}{\lambda}),$$

kde I je intenzita bazální difrakce při úhlu Θ , L_p je Lorentz-polarizační faktor, G^2 je strukturální faktor ZSJ (vrstva + mezivrstvy) a R v \AA se systematicky zvyšuje od 0 se zadaným krokem. Strukturální faktor ZSJ lze vypočítat podle následující rovnice (analogie výpočtu strukturálního faktoru vrstvy v kap. 5.1.4):

$$G^2 = \left[\sum n_j f_j \cos \left(4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda} z_j \right) \right]^2 + \left[\sum n_j f_j \sin \left(4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda} z_j \right) \right]^2,$$

kde n je počet atomů daného typu v ZSJ s frakční souřadnicí z_j a f_j je atomový faktor pro odpovídající typ atomů. Takto stanovený strukturální faktor pro jeden typ ZSJ lze považovat za přijatelnou aproximaci jen v případě, že se rozptylová mohutnost ZSJ jednotlivých komponent smíšené struktury výrazně neodlišuje. Vhodnější je však výslednou hodnotu G^2 stanovit z G^2 , vypočítaných pro jednotlivé typy ZSJ, které jsou například váženy obsahem komponent ve struktuře. Pro výpočet takové „efektivní“ hodnoty G^2 navrhuje například MacEwan *et al.* (1961) následující tvar: $G^2 = [G_A^p + G_B^p]^2$, kde G_A a G_B jsou strukturální faktory komponenty A a B.

Příklad vypočítaného rozvoje funkce $W(R)$ pro nepravidelně smíšenou strukturu illitu (I) a glykolovaného montmorillonitu (M) je uveden na obr. 8.6. Pomocí výšek maxim na rozvoji funkce lze pak odhadnout jak základní pravděpodobnosti výskytu jednotlivých komponent (v našem případě p_I a p_M), tak i podmíněných pravděpodobností (p_{IM} , p_{MI} , p_{II} a p_{MM}). Po normalizaci odpovídají výšky základních maxim H_I a H_M při 10 \AA a 17 \AA hodnotám p_I a p_M (0,6 a 0,4). Pro výšky kombinačních maxim při vyšších $R = 10 + 10 \text{\AA}$, $17 + 17 \text{\AA}$, $10 + 17 \text{\AA}$ atd., pak platí, že $H_{II} = p_I \cdot p_{II}$, $H_{MM} = p_M \cdot p_{MM}$, $H_{IM} = p_I \cdot p_{IM} + p_M \cdot p_{MI}$, atd.



Obr. 8.6. MacEwanův rozvoj funkce $W(R)$ pro nepravidelně smíšenou strukturu illitu (0,6) a glykolovaného montmorillonitu (0,4). Základní maxima, odpovídající illitu (při $R = 10 \text{\AA}$) a montmorillonitu (při $R = 17 \text{\AA}$) jsou označena písmeny I a M. Kombinační maxima při vyšších R jsou označena kombinací těchto písmen. Např. II (při $R = 10+10 \text{\AA}$), nebo IM a MI (při $R = 10+17 \text{\AA}$).

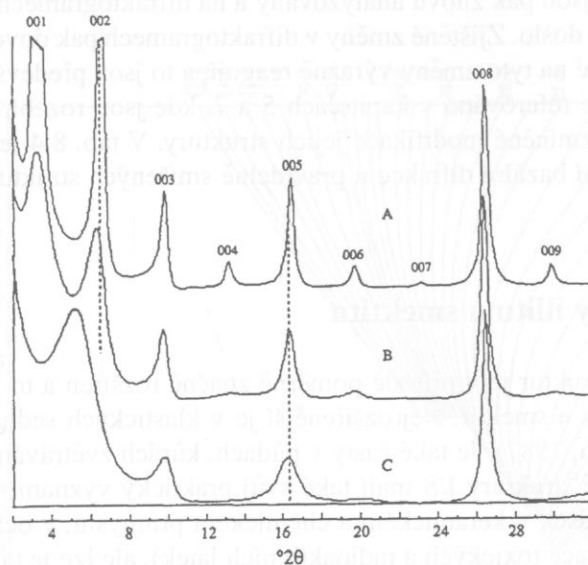
Djakonov (1962) ukázal, že k odhadu pravděpodobnostních koeficientů u smíšené struktury lze použít obdobný rozvoj, založený jen na intenzitě bazálních difrakcí I při úhlu Θ :

$$\Phi(R) = \sum \frac{I}{L_p} \cos \left(2\pi R \frac{\sin \Theta}{\lambda} \right).$$

Tento rozvoj je z aplikačního hlediska výrazně výhodnější, neboť není nutno provádět výpočet strukturálního faktoru základních strukturálních jednotek. Rozvoj $\Phi(R)$ je pro odhad pravděpodobnostních koeficientů smíšené struktury použitelný, i když se výsledné odhady (zejména podmíněných pravděpodobností) velmi často poněkud liší od výsledků získaných rozvojem $W(R)$.

K výraznému pokroku při vyhodnocení interstratifikace smíšených struktur došlo, když byly vyvinuty efektivní algoritmy pro modelování jejich difrakčních záznamů. Do výpočtů byl zahrnut jak vliv atomární struktury základních strukturálních jednotek jednotlivých komponent, které se podílejí na stavbě smíšených struktur a pravděpodobnost jejich výskytu, tak i možný vliv instrumentálních faktorů.

Jednalo se pochopitelně především o modelování difraktogramů, které obsahovaly bazální difrakce, tedy o „jednorozměrné“ rozvoje intenzitní funkce. Série vypočítaných difraktogramů pro různé obsahy komponent a pravděpodobnostní parametry pak mohou být porovnávány s experimentálně získanými difraktogramy, což dovoluje poměrně objektivní posouzení interstratifikace studovaných vzorků smíšených struktur. V roce 1970 popsali výsledky modelování takovým programem Reynolds a Hower (1970), jehož dokonalejší verze NEWMOD byla později představena Reynoldsem (1985) a je dosud odborné veřejnosti volně k dispozici. Ukázka difraktogramů vypočítaných tímto programem pro smíšenou strukturu illitu (0,5) a smektitu (0,5), s různou mírou pravidelnosti ve střídání obou komponent, je uvedena na obr. 8.7.



Obr. 8.7. Vypočítané difraktogramy smíšené struktury illitu (0,5) a smektitu (0,5) s různou mírou pravidelnosti ve střídání ZSJ illitu a smektitu. (A) je pravidelná I/S struktura, (B) je I/S struktura s tendencí k pravidelnosti ve střídání ZSJ a (C) je nepravidelná smíšená struktura I/S.

Tabulka 8.4. Polohy první bazální difrakce d_{001} u vzorků pravidelně smíšených struktur před úpravou a po úpravě sycením nebo žiháním.

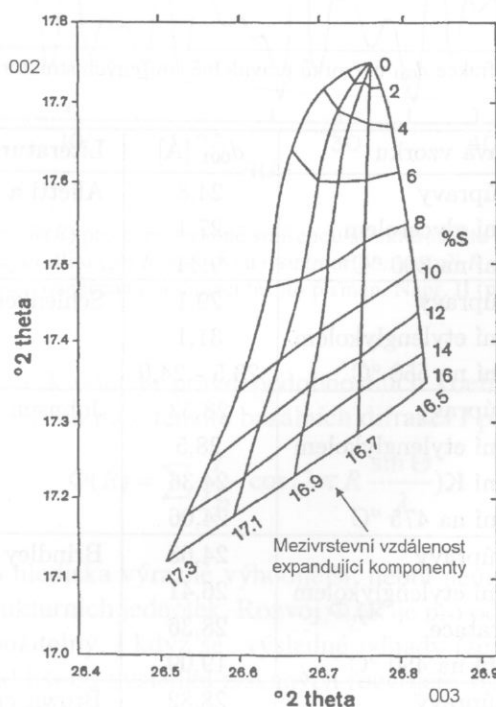
Minerál	Úprava vzorku	d_{001} [Å]	Literatura
aliettit	bez úpravy	24,8	Alietti a Mejsnar (1980)
	sycení glycerolem	27,1	
	žihání na 300 °C	9,34	
corrensit L-typ	bez úpravy	29,1	Schlenker (1971)
	sycení etylenglykolem	31,1	
	žihání na 550 °C	23,5 - 24,0	
corrensit H-typ	bez úpravy	28,52	Johnson (1964)
	sycení etylenglykolem	28,5	
	sycení K	24,36	
	žihání na 475 °C	24,06	
K-rectorit	bez úpravy	24,63	Brindley (1956)
	sycení etylenglykolem	26,41	
	hydratace	28,36	
	žihání na 450 °C	19,09	
tosudit	bez úpravy	28,82	Brown <i>et al.</i> (1974)
	sycení etylenglykolem	31,1	
	sycení glycerolem	32,2	
	žihání na 500-650 °C	23,3	

Podobnou koncepci modelování difraktogramů smíšených struktur jako Reynolds a Hower (1970), předložili ve zdařilé publikaci Dric a Sacharov (1976). Kromě podrobně popsané metodiky výpočtů rtg. difraktogramů smíšených struktur, je v této publikaci uvedena řada difraktogramů vypočítaných pro smíšené struktury I/M, C/M a K/M s různými pravděpodobnostními charakteristikami jejich interstratifikace.

Posouzení typu interstratifikace u smíšených struktur pomocí difrakčních metod vyžaduje, kromě kvalitně připraveného orientovaného preparátu, také pořízení velmi kvalitního difraktogramu, který obsahuje co největší počet bazálních difrakcí (nejméně 4 až 5). Kromě toho se vyžaduje provedení dalších testů, jako je sycení vzorků etylenglykolem (ev. glycerolem), saturace kationty K^+ a Mg^{2+} a žhánění. Takto upravené vzorky jsou pak znovu analyzovány a na difraktogramech jsou sledovány případné změny, k nimž po úpravách došlo. Zjištěné změny v difraktogramech pak dovolují identifikovat ty složky smíšených struktur, které na tyto změny výrazně reagují, a to jsou především smektity a vermikulity. O těchto procedurách je referováno v kapitolách 5 a 7, kde jsou rozebírány reakce samostatných smektitů a vermikulitů na zmíněné modifikace jejich struktury. V tab. 8.4 je však uvedeno přehledné shrnutí změn v poloze první bazální difrakce u pravidelně smíšených struktur, k nimž dochází po příslušných úpravách vzorků.

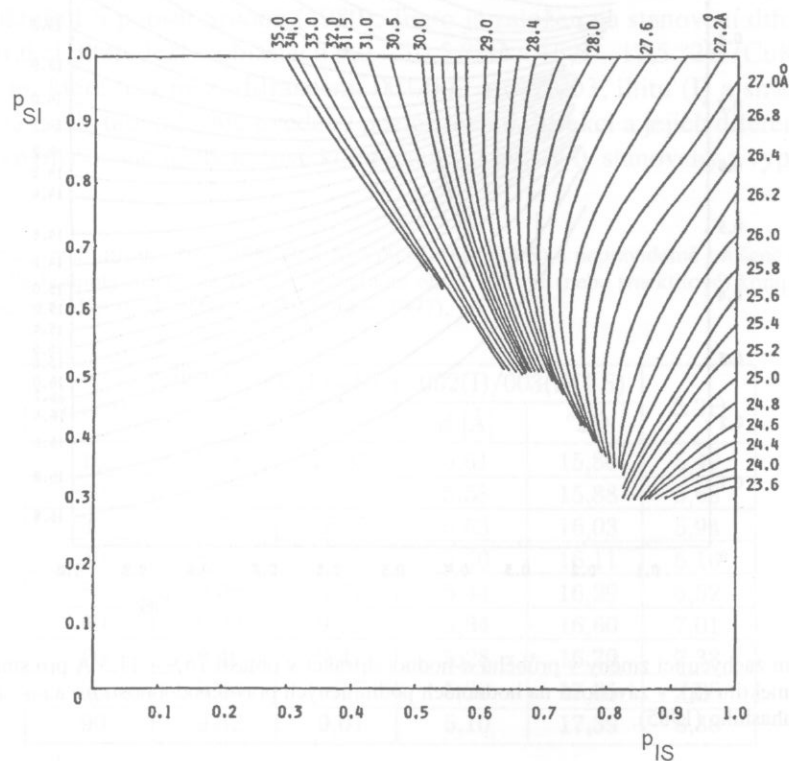
8.3 Smíšené struktury illitu a smektitu

Tento typ smíšených struktur je v přírodě poměrně značně rozšířen a to patrně více, než koncové členy těchto struktur tj. illit a smektit. Nejrozšířenější je v klastických sedimentech, kde dosahují až 30 % hmotnostních (Šrodoň, 1987). Je také častý v půdách, kůrách zvětrávání a hydrotermálně alterovaných horninách. Smíšené struktury I/S mají také svůj praktický význam, který lze spatřovat nejen v přímém využití jejich ložisek v keramickém a chemickém průmyslu, v ochraně životního prostředí (využití k zamezování migrace toxických a radioaktivních látek), ale lze je také využít jako indikátoru geologických procesů v hypergenním, diagenetickém, metamorfním a hydrotermálním prostředí (viz např. Šucha 2001).



Obr. 8.8. Nomogram podle něž lze odhadnout obsah expandující smektitové komponenty (%S) ve smíšené struktuře I/S, podle polohy difrakcí 002 a 003 na difraktogramu glykolovaného preparátu. Poloha difrakcí je udána ve $^{\circ}2\Theta_{CuK\alpha}$. Graf byl sestaven z vypočítaných difraktogramů smíšených struktur pro ZSJ illitu s mezivrstevní vzdáleností 9,95 Å a ZSJ smektitů s různou mírou expanze od 16,5 do 17,3 Å.

Základním parametrem, který je používán pro posouzení smíšených struktur I/S je jejich *expandabilita*. Tato je odvozena z procentického zastoupení smektitové komponenty ve smíšené struktuře a její stanovení podle poměru intenzity bazálních difrakcí 001 a 003, u vysušeného a glykolovaného preparátu, je diskutováno v kap. 3.4. Reynolds (1980) a Šrodoň (1980, 1981) využili ke stanovení obsahu smektitové komponenty ve smíšené struktuře série modelovaných difraktogramů, z nichž pak sestavili nomogramy, podle kterých lze poměrně jednoduše stanovit odhad %S z experimentálních rentgenogramů. Zmíněné nomogramy a jejich použití lze nalézt v citovaných pracích. Jako příklad je jeden z nomogramů uveden na obr. 8.8 a lze podle něj stanovit malý obsah smektitové komponenty (od 0 do 16 %S) v glykolované I/S struktuře, stanovíme-li polohu difrakce 002 a 003 na difraktogramu orientovaného vzorku.



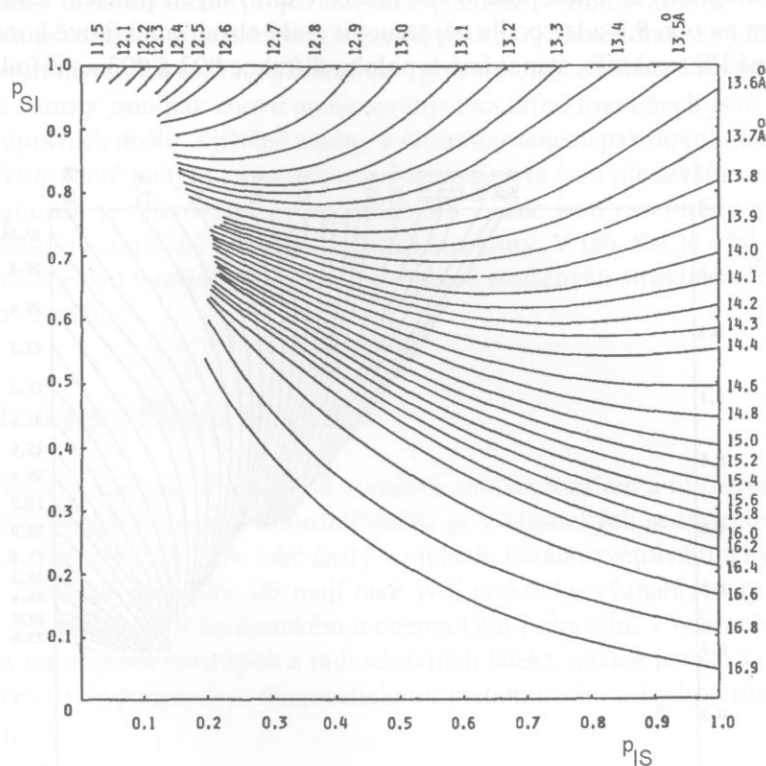
Obr. 8.9. Nomogram zachycující změny v průběhu d -hodnot difrakcí v oblasti 35,0 – 23,6 Å pro smíšenou strukturu illitu (I) a glykolovaného smektitu (S), v závislosti na hodnotách podmíněných pravděpodobností p_{SI} a p_{IS} . Nomogram je převzat z práce Tomity a Takahashiho (1985).

Obdobný přístup k vyhodnocení difraktogramů smíšených struktur illitu a smektitu byl použit v práci Tomity a Takahashiho (1985). Tento dovoluje, kromě stanovení obsahu illitu a smektitu, také stanovení odhadů podmíněných pravděpodobností pro posouzení interstratifikace smíšené struktury. Autoři této práce publikovali několik nomogramů, sestavených pro neglykolované a glykolované smíšené struktury illitu (I) a smektitu (S), které zachycují změny v průběhu d -hodnot bazálních difrakcí v závislosti na hodnotách podmíněných pravděpodobností p_{SI} a p_{IS} . Dva z těchto nomogramů pro glykolované smíšené struktury I/S jsou uvedeny na obr. 8.9 a 8.10 a zachycují změny v průběhu d -hodnot difrakcí v oblasti 35,0 – 23,6 Å a 16,9 – 11,5 Å.

Použití uvedených nomogramů lze shrnout do následujících kroků:

1. Z difraktogramu orientovaného preparátu glykolované smíšené struktury I/S stanovíme d -hodnoty difrakcí v oblasti 35,0 – 23,6 Å a 16,9 – 11,5 Å.
2. Na obr. 8.9 a 8.10 vybereme příslušné izoliny těmto d -hodnotám difrakcí a překreslíme je na průsvitný papír, společně s osami, na nichž jsou uvedeny hodnoty p_{SI} a p_{IS} . Stanovíme průsečík těchto izolinií a jemu odpovídající hodnoty p_{SI} a p_{IS} . V případech, kdy se izoliny neprotnou, je nutno pro odhad pravděpodobností použít speciální postup, který je popsán v práci Tomity a Takahashiho (1985).

3. Předpokládejme, že hodnoty odpovídající průsečíku budou $p_{SI} = 0,87$ a $p_{IS} = 0,66$. Protože pro podmíněné pravděpodobnosti platí, že $p_{II} + p_{IS} = 1$ a $p_{SS} + p_{SI} = 1$, můžeme snadno dopočítat další podmíněné pravděpodobnosti $p_{SS} = 1 - p_{SI} = 0,13$ a $p_{II} = 1 - p_{IS} = 0,34$.
4. Protože platí, že $p_I \cdot p_{IS} = p_S \cdot p_{SI}$, můžeme hodnoty základních pravděpodobností p_I a p_S stanovit jako $p_I = p_{SI} / (p_{SI} + p_{IS}) = 0,57$ a obdobně pak $p_S = 0,43$. Obsah smektitové komponenty je tedy 43 % a illitové 57 %.



Obr. 8.10. Nomogram zachycující změny v průběhu d -hodnot difrací v oblasti 16,9 – 11,5 Å pro smíšenou strukturu illitu (I) a glykolovaného smektitu (S), v závislosti na hodnotách podmíněných pravděpodobností p_{SI} a p_{IS} . Nomogram je převzat z práce Tomity a Takahashiho (1985).

Korelací mezi obsahem K a smektitové komponenty ve smíšených strukturách I/S se ve své práci podrobně zabývali Šrodoň *et al.* (1986). Autoři zde analyzovali řadu smíšených struktur I/S z různých lokalit s odlišným podílem smektitových komponent a odlišnou mírou pravidelnosti. Chemickou analýzu těchto smíšených struktur rozpočítali na $O_{10}(OH)_2$, což dovolilo sestavit jejich teoretické krystalochemické vzorce. Z výsledků například vyplynulo, že u vzorků smíšených struktur hornoslezské pánve se obsah K^+ v mezivrstvi pohybuje od 0,07 do 0,56 atomů na jednu ZSJ. Následující teoretické vzorce, reprezentují tyto smíšené struktury s nízkým, středním a vysokým podílem smektitové komponenty:

%S = 20:



%S = 58:



%S = 88:



Na základě této práce byly odvozeny rovnice, které mohou sloužit pro predikci obsahu smektitové komponenty (%S) ve smíšené struktuře I/S, neboť obsah K obecně klesá se vzrůstem obsahu smektitové komponenty. Tuto závislost však nelze v celém rozsahu popsat jednou lineární funkcí, ale dvěma

typy této funkční závislosti, přičemž obě funkce se protínají při obsahu $K_{0,31}$. Pro smíšené struktury s obsahem K menším než 0,31 vyhovují experimentální body první lineární funkci:

$$\%S = 103,96 - 194,09 K,$$

a pro struktury s obsahem K , který je větší nebo rovný 0,31, vyhovují experimentální body druhé lineární funkci:

$$\%S = 76,87 - 103,26 K,$$

Obdobné rovnice, publikované Šrodoňem *et al.* (1984), byly již diskutovány v kap. 3.4, přičemž tyto se od výše uvedených rovnic jen mírně liší.

Velmi efektivní způsob pro dobrý odhad obsahu illitové (nebo smektitové) komponenty v nepravidelně smíšené struktuře I/S popsal Šrodoň (1980). Tento je založen na stanovení difference mezi pozicemi bazálních difrakcí, které leží v oblastech $9,0 - 10,5 \text{ } ^\circ 2\Theta$ a $15,5 - 17,5 \text{ } ^\circ 2\Theta$ ($\text{CuK}\alpha$). Jde o difrakce smíšené struktury, které leží mezi difrakcemi 001/002 a 002/003, illitu (I) a smektitu nasyceného etylenglykolem (EG-S). V tab. 8.5 jsou uvedeny pozice těchto difrakcí a jejich difference $\Delta 2\Theta$ pro smíšené struktury s různým obsahem smektitové komponenty, které byly stanoveny z vypočítaných difraktogramů.

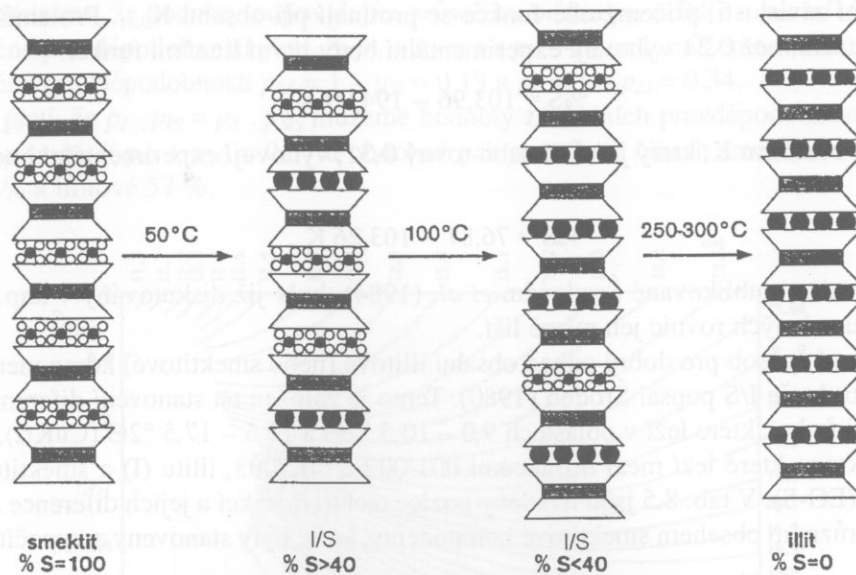
Tabulka 8.5. Pozice bazálních difrakcí 001(I)/002(EG-S) a 002(I)/003(EG-S) u nepravidelně smíšené struktury I/S nasycené etylenglykolem. Podle hodnoty diferencí $\Delta 2\Theta$ lze odhadnout obsah illitové (nebo smektitové) komponenty. Hodnoty 2Θ jsou vypočítány pro záření $\text{CuK}\alpha$ (podle Moore a Reynoldse, 1997).

% illitu	001(I)/002(EG-S)		002(I)/003(EG-S)		$\Delta 2\Theta$
	d [Å]	$^\circ 2\Theta$	d [Å]	$^\circ 2\Theta$	
10	8,58	10,31	5,61	15,80	5,49
20	8,67	10,20	5,58	15,88	5,68
30	8,77	10,09	5,53	16,03	5,94
40	8,89	9,95	5,50	16,11	6,16
50	9,05	9,77	5,44	16,29	6,52
60	9,22	9,59	5,34	16,60	7,01
70	9,40	9,41	5,28	16,79	7,38
80	9,64	9,17	5,20	17,05	7,88
90	9,82	9,01	5,10	17,39	8,38

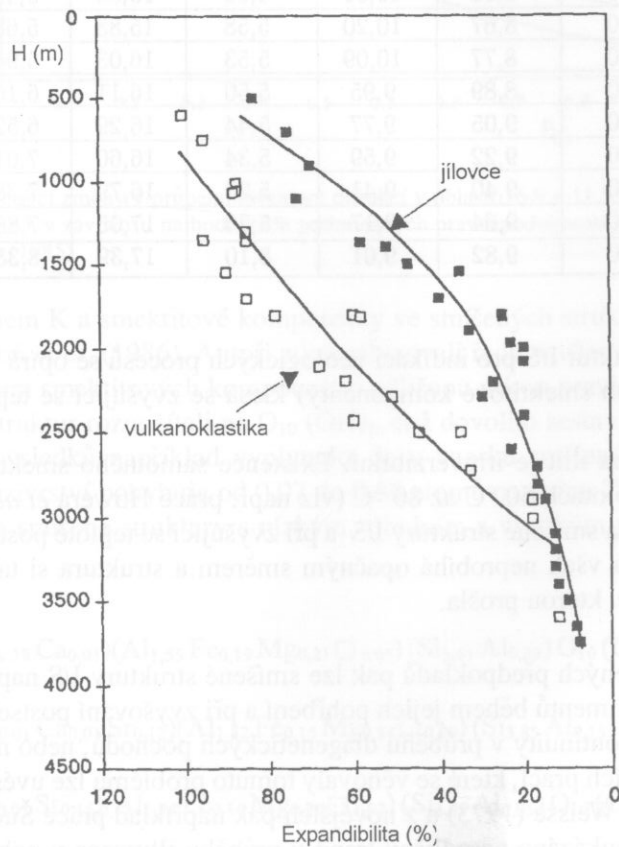
Využití smíšených struktur I/S pro indikaci geologických procesů se opírá o dva předpoklady:

1. Expandabilita (obsah smektitové komponenty) klesá se zvyšující se teplotou postsedimentární přeměny.
2. Přeměna smektitu na illit je irreverzibilní. Existence samotného smektitu v sedimentech není trvalá, ale už při teplotách $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ až $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ (viz např. práce Howera *et al.*, 1976) dochází k jeho postupné přeměně na smíšené struktury I/S a při zvyšující se teplotě postupně až na illit (viz obr. 8.11). Tato přeměna však neprobíhá opačným směrem a struktura si tak zachovává informaci o maximální teplotě, kterou prošla.

Při splnění výše uvedených předpokladů pak lze smíšené struktury I/S například využít při sledování kontinuity vývoje sedimentů během jejich pohřbení a při zvyšování postsedimentární teploty. Lze tak sledovat případné diskontinuity v průběhu diagenetických pochodů, nebo nedigenetické vlivy při vývoji sedimentu. Ze starších prací, které se věnovaly tomuto problému lze uvést například práce Šutova *et al.* (1969), Králíka a Weisse (1973) a z novějších pak například práce Šuchy *et al.* (1993). Právě v této poslední práci je poukázáno na odlišný trend v průběhu illitizace v pohřbených vulkanoklastikách, oproti jílovcům a břidlicím, které prošly přibližně stejnou teplotní historií. Illitizace ve vulkanoklastikách východoslovenské pánve probíhala výrazně pomaleji. Porovnání těchto procesů je pro ilustraci uvedeno na obr. 8.12.



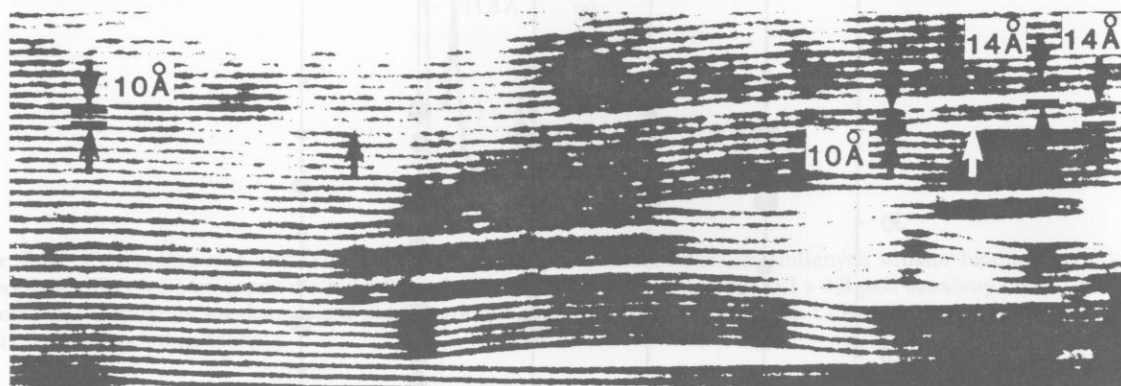
Obr. 8.11. Schéma přeměny smektitu na smíšenou strukturu I/S a na illit při zvyšující se teplotě. Větší plné kroužky znázorňují mezivrstevní kationty v ZSJ illitu, menší plné a prázdné kroužky pak kationty a molekuly vodu v mezivrstvích ZSJ smektitu (podle Šuchy, 2001).



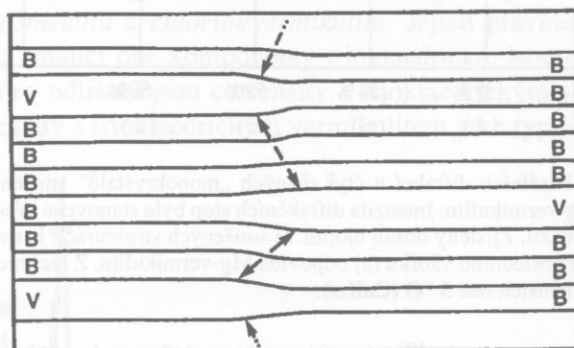
Obr. 8.12. Vztah mezi hloubkou pohřbení hornin (H) ve východoslovenské pánvi a průběhem illitizace v jílovcích (a břidlicích) a vulkanoklastikách (podle Šuchy, 2001).

8.4 Smíšené struktury trioktaedrické slídy a vermikulitu

Tento typ smíšených struktur byl studován řadou autorů především v souvislosti s procesem zvětrávání biotitů a to jak v přírodě, tak i v uměle připravených laboratorních podmínkách (např. MacEwan, 1953; Coleman *et al.*, 1963; Meunier a Velde, 1979; Gilkes a Suddhiprakarn, 1979; Banfield a Eggleton, 1988).

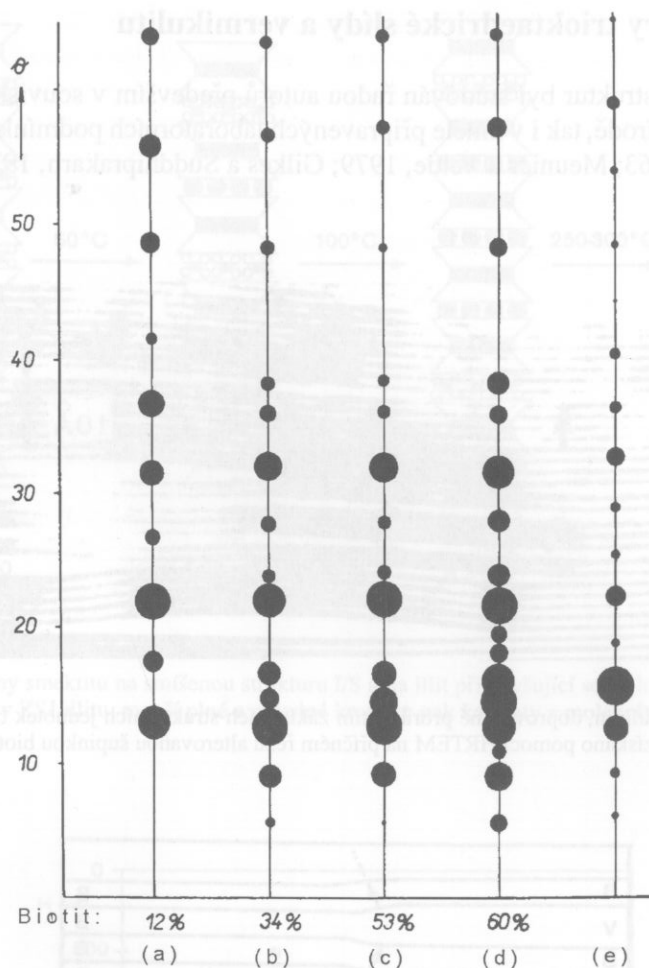


Obr. 8.13. Vermikulitizační stádium, doprovázené prorůstáním základních strukturálních jednotek biotitu (10 Å) a vermikulitu (14 Å). Toto zobrazení bylo získáno pomocí HRTEM na příčném řezu alterovanou šupinkou biotitu (převzato z práce Banfielda a Eggletona, 1988).



Obr. 8.14. Diagram ilustrující nárůst výšky vrstev během částečné náhrady základních strukturálních jednotek biotitu (B) jednotkami vermikulitu (V), během vermikulitizačního procesu. Diagram je převzat z práce Banfielda a Eggletona (1988).

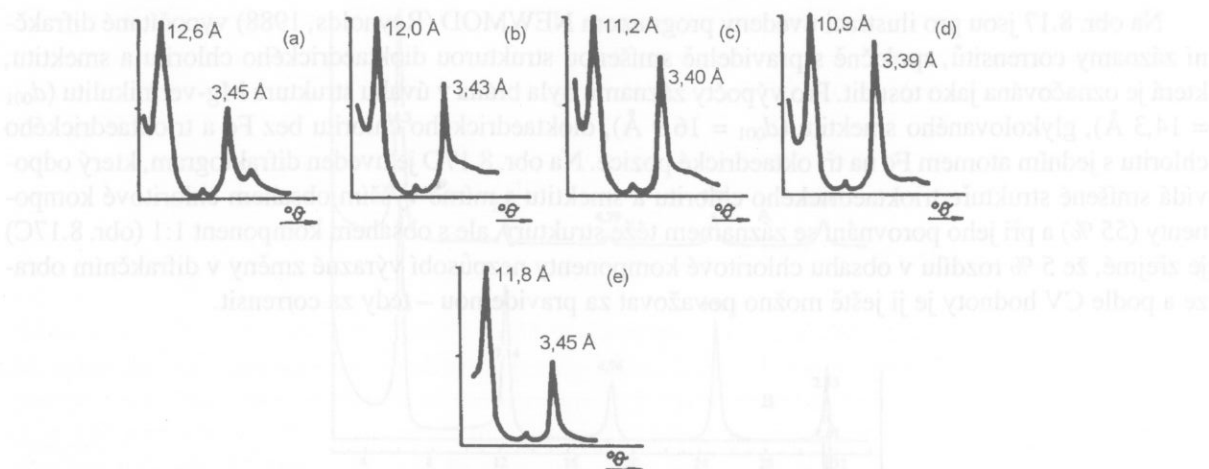
Při zvětrávání biotitů byly však identifikovány nejen smíšené struktury biotitu a vermikulitu, ale také další typy interstratifikace, jako například chloritu/vermikulitu, biotitu/kaolinu (viz také obr. 8.4), či biotitu/montmorillonitu. Tato skutečnost není nijak překvapující, neboť typ interstratifikace bude závislý na konkrétních podmínkách, v nichž ke zvětrávání došlo a na stádiu, v němž byl proces zvětrávání zachycen. Banfield a Eggleton (1988) rozlišují dvě stádia zvětrávání biotitu. V prvním dochází ke tvorbě smíšených struktur biotitu/vermikulitu (B/V) s malým podílem domén kaolinu a goethitu. Ve druhém stádiu, které je spojeno se zonálním rozpouštěním biotitu v oxidačním prostředí, se podíl orientovaně rostoucích kaolinových a goethitových domén zvyšuje. Obsah molekulární vody ve struktuře se zvyšuje během celého procesu a současně narůstá obsah Fe^{3+} , zatímco obsah Fe^{2+} klesá. Při vermikulitizaci biotitu dochází k nárůstu objemu a k lokálnímu nárůstu poruch struktury, což souvisí s odloučením a rozpouštěním domén biotitu (vznikem prázdných míst mezi vrstvami). Banfield a Eggleton (1988) zachytili na snímcích z HRTEM interstratifikaci vermikulitových ZSJ v biotitu (obr. 8.13), doprovázenou deformací vrstev při vermikulitizačním procesu. Tento proces, spojený s nárůstem výšky vrstev během částečné náhrady základních strukturálních jednotek biotitu jednotkami vermikulitu, je ilustrován diagramem na obr. 8.14.



Obr. 8.15. Znázornění intenzit bazálních difrací u čtyř různých „monokrystalů“ smíšených struktur biotitu/vermikulitu (B/V) a jednoho monokrystalu Mg-vermikulitu. Intenzita difrakčních stop byla stanovena Weissenbergovou technikou a odpovídá poloměrum jednotlivých kroužků. Zjištěný obsah biotitu ve smíšených strukturách je uveden v procentech u každého ze vzorků (a) – (d) a rozložení stop u posledního vzorku (e) odpovídá Mg-vermikulitu. Z technických důvodů nebylo možno stanovit intenzitu difrací v úhlech menších než $5^\circ 2\theta$ ($\text{CuK}\alpha$).

Smíšené struktury B/V z reakčního lemu pegmatitu ve Stupné u Křemže byly studovány Weissem (1980) a to dvěma difrakčními technikami. Jednak byla použita standardní prášková technika, přičemž před rozemletím a přípravou práškové frakce byly z odebraného vzorku (žlutohnědé šupinky) vyseparovány velikostně vhodné, tenké a nedeformované krystalky. Tyto pak byly studovány Weissenbergovou monokrystalovou technikou, což dovolilo získat intenzitu až 16-ti difrací typu 00l. Na obr. 8.15 jsou uvedeny diagramy zachycující intenzitu a polohu těchto difrací u pěti různých krystalků.

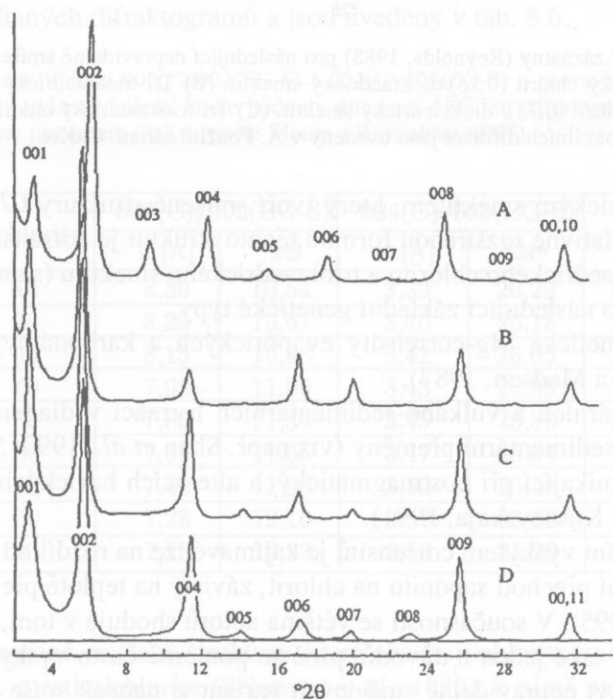
Z výsledků analýzy vyplynulo, že difraktogram práškové frakce odpovídal smíšené struktuře B/V s jakousi „průměrnou“ hodnotou obsahu komponent (48 % biotitu) i typu interstratifikace (vysoká tendence k nepravidelnosti). Na obr. 8.16 jsou pro porovnání uvedeny přední části experimentálního difraktogramu a modelovaných difraktogramů pro nepravidelně smíšené struktury B/V s proměnlivým obsahem biotitové komponenty. Výsledky „monokrystalové“ analýzy jsou však v jasném kontrastu k výsledkům práškové analýzy, neboť jednotlivé krystalky se od sebe výrazně lišily a to především obsahem biotitové komponenty. Ten se pohyboval od 0 % do 60 %, z čehož vyplývá, že jeden z krystalků odpovídal také čistému vermikulitu. U většiny analyzovaných smíšených struktur s obsahem nad 30 % biotitu se navíc projevovala jasná tendence k uspořádanosti interstratifikace (zvýšené hodnoty pravděpodobnosti p_{BV}). Tento pokus jasně dokumentuje, jak komplikované a často i problematické je vlastní hodnocení smíšených struktur a jak je toto hodnocení závislé na objektu, který studujeme.



Obr. 8.16. Část práškových difrakčních záznamů, obsahujících bazální difrakce smíšených struktur biotitu a vermiculitu. Vypočítané difraktogramy nepravidelně smíšených struktur B/V pro $p_B = 0,5, 0,6, 0,7$ a $0,8$ jsou označeny (a) až (d) a experimentální difraktogram vzorku smíšené struktury je označen jako (e). Použité záření: $\text{CuK}\alpha$. U dvou nejsilnějších difrakcí jsou uvedeny jejich d -hodnoty.

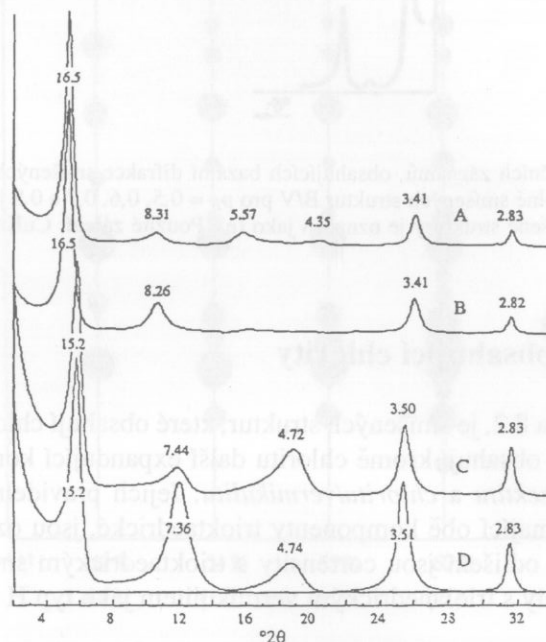
8.5 Smíšené struktury obsahující chlority

Jak vyplývá z tabulek 8.1 a 8.2, je smíšených struktur, které obsahují chloritovou komponentu, celá řada. Mezi ty struktury, které obsahují kromě chloritu další expandující komponentu patří především smíšené struktury *chloritu/smektitu* a *chloritu/vermiculitu*. Jejich pravidelné varianty s periodickou sekvencí bazálních difrakcí, mající obě komponenty trioktaedrické, jsou označovány jako *corrensity* (Brigatti a Poppi, 1984). Pro odlišení jsou corrensity s trioktaedrickým smektitem označovány jako typ L (Low charge) a corrensity s trioktaedrickým vermiculitem jako typ H (High charge).



Obr. 8.17. Vypočítané difrakční záznamy (Reynolds, 1988) pro následující smíšené struktury: (A) Corrensit (H-typ) po vysušení s $d_{001} = 28,5 \text{ \AA}$. (B) Etylenglykolem sycený tosudit s $d_{001} = 31,1 \text{ \AA}$. (C) Etylenglykolem sycený corrensit (L-typ) s $d_{001} = 31,1 \text{ \AA}$. (D) Etylenglykolem sycený corrensit (L-typ) s $d_{001} = 31,4 \text{ \AA}$ a mírně zvýšeným obsahem chloritu na 55 %. Použité záření: $\text{CuK}\alpha$.

Na obr. 8.17 jsou pro ilustraci uvedeny programem NEWMOD (Reynolds, 1988) vypočítané difrakční záznamy corrensitů, společně s pravidelně smíšenou strukturou dioktaedrického chloritu a smektitu, která je označována jako tosudit. Pro výpočty záznamů byla brána v úvahu struktura Mg-vermikulitu ($d_{001} = 14,3 \text{ \AA}$), glykolovaného smektitu ($d_{001} = 16,9 \text{ \AA}$), dioktaedrického chloritu bez Fe a trioktaedrického chloritu s jedním atomem Fe na tři oktaedrické pozice. Na obr. 8.17D je uveden difraktogram, který odpovídá smíšené struktuře trioktaedrického chloritu a smektitu s mírně vyšším obsahem chloritové komponenty (55 %) a při jeho porovnání se záznamem téže struktury, ale s obsahem komponent 1:1 (obr. 8.17C) je zřejmé, že 5 % rozdílu v obsahu chloritové komponenty nezpůsobí výrazné změny v difrakčním obraze a podle CV hodnoty je ji ještě možno považovat za pravidelnou – tedy za corrensit.

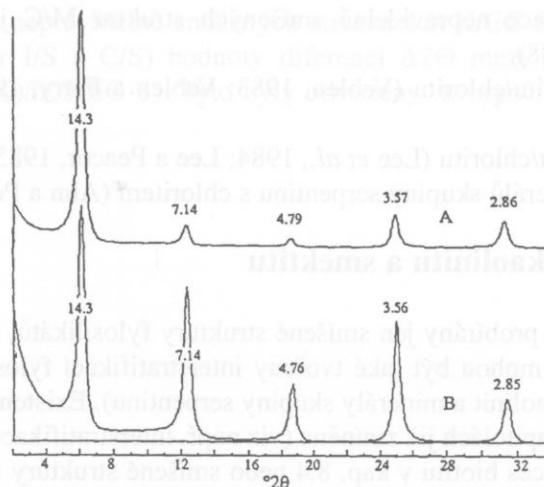


Obr. 8.18. Vypočítané difrakční záznamy (Reynolds, 1988) pro následující nepravidelně smíšené struktury C/S sycené etylglykolem: (A) Di-dioctaedrický chlorit (0,25)/dioctaedrický smektit. (B) Tri-trioctaedrický chlorit (0,25)/trioctaedrický smektit. (C) Di-dioctaedrický chlorit (0,75)/dioctaedrický smektit. (D) Tri-trioctaedrický chlorit (0,75)/trioctaedrický smektit. Hodnoty d_{001} u jednotlivých bazálních difrací jsou uvedeny v Å. Použité záření: $\text{CuK}\alpha$.

Nejčastějším trioktaedrickým smektitem, který tvoří smíšené struktury C/S je saponit. Nejčastěji popisovanou a v přírodě relativně rozšířenou formou těchto struktur je corrensit (L-typ), tj. pravidelně smíšené struktury tri-trioctaedrického chloritu a trioktaedrického smektitu (saponitu). Na základě prací řady autorů lze vydělit jeho následující základní genetické typy:

1. Sedimentárně diagenetické Mg-corrensity evaporických a karbonátových formací (viz např. April, 1981; Bodine a Madsen, 1987).
2. Corrensity sedimentárních a vulkano-sedimentárních formací v diagenetickém až anchimetamorfním stádiu postsedimentární přeměny (viz např. Shau *et al.*, 1990; Shau a Peacor, 1992).
3. Fe,Mg-corrensity vznikající při postmagmatických alteracích bazických a intermediárních hornin (viz např. Dric a Kossovskaja, 1991).

V souvislosti s přírodním výskytem corrensitů je zajímavé, že na rozdíl od smíšených struktur I/S, není příliš častý kontinuální přechod saponitu na chlorit, závislý na teplotě přeměny (např. Meunier *et al.*, 1991; Bautier *et al.*, 1995). V současnosti se většina autorů shoduje v tom, že je tento proces spíše diskontinuální a to je snad také jeden z důvodů, proč se poměrně často vyskytují pravidelně smíšené struktury C/S, kdežto výskyt nepravidelně smíšených variant je naopak spíše omezený (Chang *et al.*, 1986; Bettison a Schiffman, 1988). Například Biroň *et al.* (1999) sice dokumentuje existenci teplotně závislých přechodných forem mezi saponitem a chloritem přes corrensit v serpentinitických pískovcích centrálněkarpatského paleogenu, ale současně upozorňuje na to, že přechod je silně závislý na chemickém složení okolního horninového prostředí.



Obr. 8.19. Vypočítané difrakční záznamy (Reynolds, 1988) pro následující nepravidelně smíšené struktury C/V: (A) Tri-trioctahedrický chlorit (0,25)/Mg-vermikulit. (B) Tri-trioctahedrický chlorit (0,75)/Mg-vermikulit. Hodnoty d_{00l} u jednotlivých bazálních difrakcí jsou uvedeny v Å. Použité záření: $\text{CuK}\alpha$.

Dalším důvodem, proč se předpokládá spíše omezený výskyt nepravidelně smíšených struktur C/S i C/V však může být také skutečnost, že identifikace obou typů nepravidelně smíšených struktur rtg. difrakcí je poměrně komplikovaná sama o sobě a navíc ji silně znesnadňuje přítomnost chloritů, jako samostatné fáze. Proto jsou pro ilustraci na obr. 8.18 a 8.19 uvedeny programem NEWMOD (podle Reynoldse, 1988) vypočítané difrakční záznamy nepravidelně smíšených struktur C/S a C/V s různým podílem jednotlivých komponent. Pro výpočty záznamů byla brána v úvahu struktura Mg-vermikulitu, glykolovaného smektitu, di-dioctahedrického a tri-trioctahedrického chloritu popsána v souvislosti s prezentací obr. 8.17. Pro dobrý odhad obsahu chloritové komponenty v nepravidelně smíšených strukturách C/EG-S mohou posloužit (podobně jako u smíšených struktur I/S) hodnoty diferencí $\Delta 2\theta$ mezi pozicemi bazálních difrakcí 002(C)/002(EG-S) a 004(C)/005(EG-S). Tyto byly odvozeny z vypočítaných difraktogramů a jsou uvedeny v tab. 8.6.

Tabulka 8.6. Pozice bazálních difrakcí 002(C)/002(EG-S) a 004(C)/005(EG-S) u nepravidelně smíšené struktury chloritu a smektitu (C/S), nasyceného etylenglykolem. Podle hodnoty diferencí $\Delta 2\theta$ lze odhadnout obsah chloritové komponenty. Hodnoty $\Delta 2\theta$ jsou vypočítány pro záření $\text{CuK}\alpha$ (podle Moore a Reynoldse, 1997).

% chloritu	002(C)/002(EG-S)		004(C)/005(EG-S)		$\Delta 2\theta$
	d [Å]	2θ	d [Å]	2θ	
10	8,39	10,54	3,39	26,29	15,75
20	8,29	10,67	3,40	26,18	15,51
30	8,15	10,86	3,42	26,05	15,19
40	7,98	11,09	3,43	25,95	14,86
50	7,80	11,34	3,45	25,80	14,46
60	7,59	11,66	3,47	25,64	13,98
70	7,40	11,96	3,50	25,48	13,52
80	7,28	12,16	3,52	25,32	13,16
90	7,18	12,33	3,53	25,20	12,87

Mezi další dosud popsané smíšené struktury, které obsahují chloritovou komponentu patří

- smíšené struktury mastku/chloritu (Schreyer *et al.*, 1982), k nimž patří, v přírodě se výjimečně vyskytující, pravidelně smíšená varianta – kulkeit. Zmíněnými autory byl uveden jeho teoretický krystalochemický vzorec, pro celou ZSJ, jako:



Problematika identifikace nepravidelně smíšených struktur M/C je podrobněji diskutována v práci Reynoldse (1988).

- Smíšené struktury biotitu/chloritu (Veblen, 1983; Veblen a Ferry, 1983; Maresch *et al.*, 1983; Baños *et al.*, 1983).
- Smíšené struktury illitu/chloritu (Lee *et al.*, 1984; Lee a Peacor, 1985).
- Smíšené struktury minerálů skupiny serpentinu s chloritem (Ahn a Peacor, 1985).

8.6 Smíšené struktury kaolinitu a smektitu

V předchozím textu byly probírány jen smíšené struktury fylosilikátů, které ve svých strukturách obsahují 2:1 vrstvy, ale tyto mohou být také tvořeny interstratifikací fylosilikátů, které obsahují jak vrstvy 2:1, tak i vrstvy 1:1 (kaolinit a minerály skupiny serpentinu). Existence interstratifikace takového typu byla v předchozích kapitolách již zmíněna (viz např. interstratifikace ZSJ kaolinitu a biotitu na obr. 8.4, vermikulitizační proces biotitu v kap. 8.4 nebo smíšené struktury minerálů skupiny serpentinu s chloritem v kapitole předešlé), ale protože přírodní výskyt smíšených struktur kaolinitu/smektitu je poměrně častý, zaměříme se v této kapitole na poněkud podrobnější informace o smíšených strukturách tohoto typu.

Smíšené struktury kaolinitu/smektitu (K/S) jsou především vázány na hypergenní prostředí a jejich výskyt je například popsán v různých typech půd (Hughes *et al.*, 1993). Problémů s jejich popisem a identifikací je celá řada, ale mezi hlavní můžeme zahrnout následující:

- často obtížná identifikace typu smektitu, neboť jeho vrstevný náboj bývá velmi proměnlivý,
- možná přítomnost „špatně krystalické“ formy kaolinitu nebo dehydratovaného halloysitu a jejich obtížné rozlišení,
- častá přítomnost příměsí samostatných fází ve vzorcích smíšené struktury.

Z nomenklatorického hlediska budeme tyto struktury označovat jako smíšené struktury kaolinitu/smektitu, spíše než kaolinitu/smektitu, neboť se jedná o interstratifikaci ZSJ kaolinitu (vrstva 1:1 + mezivrstvy) a ZSJ expandujícího smektitu a zahrnování vícevrstvých polytypních forem by jen komplikovalo i tak dosti složitou situaci.

Tabulka 8.7. Pozice bazálních difrakcí 001(K)/002(EG-S) a 002(K)/005(EG-S) u nepravidelně smíšené struktury kaolinitu a smektitu (K/S) nasyceného etylenglykolem. Podle hodnoty diferencí $\Delta 2\theta$ lze odhadnout obsah kaolinitové komponenty. Hodnoty 2θ jsou vypočítány pro záření $\text{CuK}\alpha$ (podle Moore a Reynoldse, 1997).

% kaolinitu	001(K)/002(EG-S)		002(K)/005(EG-S)		$\Delta 2\theta$
	d [Å]	2θ	d [Å]	2θ	
10	8,46	10,46	3,39	26,29	15,83
20	8,38	10,56	3,39	26,29	15,73
30	8,31	10,65	3,40	26,21	15,56
40	8,23	10,75	3,41	26,13	15,38
50	8,10	10,92	3,43	25,98	15,06
60	7,98	11,10	3,44	25,90	14,80
70	7,90	11,19	3,47	25,67	14,48
80	7,65	11,57	3,50	25,45	13,88
90	7,43	11,91	3,54	25,16	13,25

V řadě prací se můžeme setkat především s popisem nepravidelně smíšených struktur K/S (Wiewióra, 1971; Sacharov a Dric, 1973; Hughes *et al.*, 1987), i když byly také identifikovány struktury s tendencí k pravidelné interstratifikaci (viz například Thomas, 1989; Hughes *et al.*, 1993). Moore a Reynolds (1997) uvádí serii vypočítaných difraktogramů pro nepravidelně smíšené struktury K/S a to jak pro vzorky vysušené, sycené etylenglykolem, tak i pro vzorky žháné na 375 °C, neboť jde o nezbytné diagnostické techniky při identifikaci smíšených struktur. Pro dobrý odhad obsahu

kaolinitové komponenty v nepravidelně smíšených strukturách K/EG-S mohou posloužit (podobně jako u smíšených struktur I/S a C/S) hodnoty diferencí $\Delta 2\theta$ mezi pozicemi bazálních difrakcí 001(K)/002(EG-S) a 002(K)/005(EG-S). Tyto byly odvozeny z vypočítaných difraktogramů a jsou uvedeny v tab. 8.7.

Kapitola 9.

Palygorskit a sepiolit

9.1 Struktura a krystalochemie

Podle klasifikace tylosilikátů, která byla uvedena v kap. 1, patří palygorskit (často také označovaný jako antipalgit) a sepiolit mezi neplanární 2:1 tylosilikáty s nespojitou oktaedrickou sítí. Tato je periodicky přerušovaná a tetraedrická síť se tímto přerušováním přizpůsobuje.



Obr. 9.1. Schematické zobrazení YZ projekce vrstvy Z 1 (pohled podél osy X) ve strukturách mastek (a), sepiolitu (b) a palygorskita (c). Oktaedrické síť jsou vyznačeny obdélníky a tetraedry šestiúhelníky.

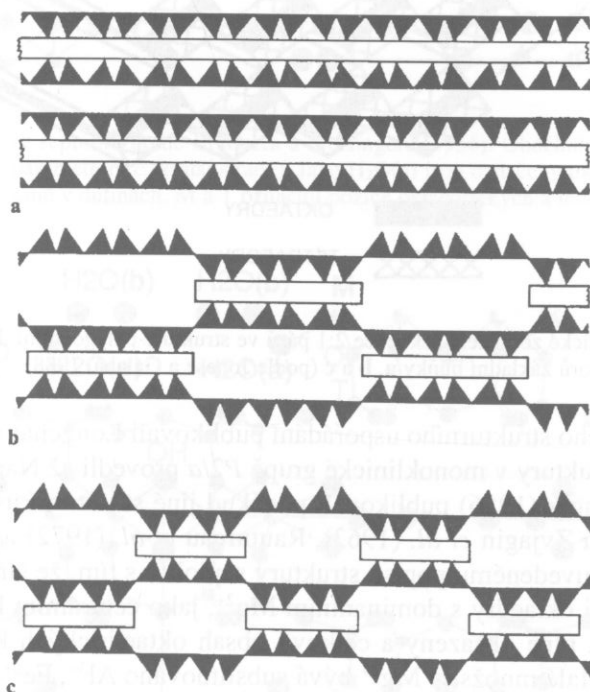
Pro lepší pochopení této skutečnosti si porovnejme struktury mastek, palygorskita a sepiolitu v pohledu podél osy X (obr. 9.1). Mastek má planární strukturu se spojenou tetraedrickou i oktaedrickou sítí a oktaedrická síť je obklopena třemi tetraedry s opačnou polaritou, čímž se vytvoří spojité 2:1 vrstvy (obr. 9.1a). Uvažujeme-li stejnou ortogonální YZ projekci struktury sepiolitu a palygorskita, pak vidíme, že ve struktuře sepiolitu (obr. 9.1b) je oktaedrická síť přerušována tak, že body každých osmi oktaedrů jsou vůči sobě vždy posunuty o vektor $\frac{c}{2}$ (kde c je vektor ortocentrické základní buňky ležící v ose Z). Tímto posunem se přizpůsobují také obě tetraedrické sítě, tj. je tetraedrická síť síť kontinuální, ale každé šestce tetraedrů má zmiňovanou polaritu ve směru Z (vrcholové kyslíky mají opačnou polaritu). Každý z těchto osmiúhelníků je posunut vzhledem k X a Y nespojitě, čímž vzniká 2:1 pásy. Schematická sestava 2:1 pásů v celé struktuře je pak obdobná, jako na obr. 9.2 a je také viditelná na obr. 1.23. Velikost takového pásu ve struktuře sepiolitu lze vyjádřit pomocí míř-

Kapitola 9.

Palygorskit a sepiolit

9.1 Struktura a krystalochemie

Podle klasifikace fylosilikátů, která byla uvedena v kap. 1, patří palygorskit (často také označovaný jako attapulgit) a sepiolit mezi neplanární 2:1 fylosilikáty s nespojitou oktaedrickou sítí. Tato je periodicky přerušována a tetraedrické sítě se tomuto přerušení přizpůsobují.

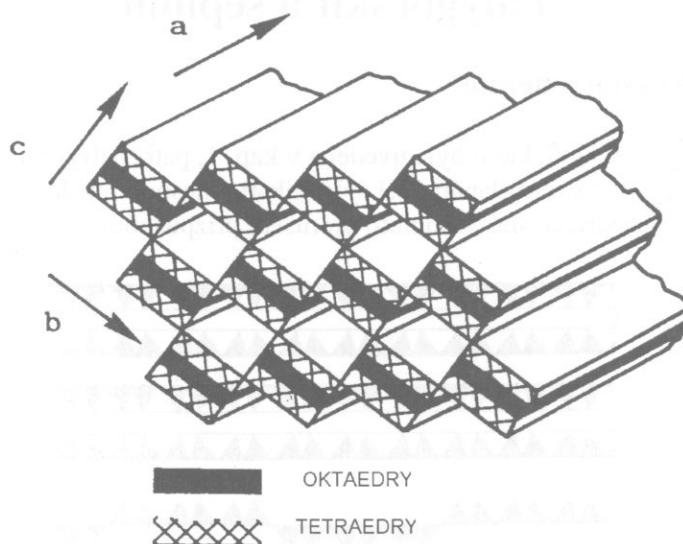


Obr. 9.1. Schematické zobrazení YZ projekce vrstev 2:1 (pohled podél osy X) ve strukturách mastku (a), sepiolitu (b) a palygorskitu (c). Oktaedrické sítě jsou vyznačeny obdélníky a tetraedry černými trojúhelníky.

Pro lepší pochopení této skutečnosti si porovnejme struktury mastku, palygorskitu a sepiolitu v pohledu podél osy X (obr. 9.1). Mastek má planární strukturu se spojitou tetraedrickou i oktaedrickou sítí a oktaedrická síť je obklopena sítěmi tetraedrů s opačnou polaritou, čímž se vytváří spojitě 2:1 vrstvy (obr. 9.1a). Uvažujeme-li stejnou ortogonální YZ projekci struktury sepiolitu a palygorskitu, pak vidíme, že ve struktuře *sepiolitu* (obr. 9.1b) je oktaedrická síť přerušována tak, že bloky každých osmi oktaedrů jsou vůči sobě vždy posunuty o vektor $\pm c/2$, (kde c je vektor ortorombické základní buňky ležící v ose Z). Tomuto posunu se přizpůsobují také obě tetraedrické sítě, takže tetraedrická síť je sice kontinuální, ale každá šestice tetraedrů má změněnou polaritu ve směru Z (vrcholové kyslíky míří opačným směrem). Každý takto vzniklý 2:1 blok je spojený ve směru X a ve trojrozměrné interpretaci tak vytváří 2:1 pásy. Schematická sekvence 2:1 pásů v celé struktuře je pak obdobná, jako na obr. 9.2 a je také viditelná na obr. 1.23. Velikost takového pásu ve struktuře sepiolitu lze vyjádřit pomocí mříž-

kových parametrů b a c takto: ve směru Y je to $b/2$, ve směru Z pak $c/2$ a ve směru X není velikost omezená (∞). Hodnoty mřížkových parametrů sepiolitu jsou uvedeny v tab. 9.1.

Obdobný popis lze aplikovat také na strukturu *palygorskitu*, jen s tím rozdílem, že bloky jsou ve směru Y menší a obsahují jen pět oktaedrů a čtyři tetraedry (obr. 9.1c). Schematická sekvence 2:1 pásů v celé struktuře *palygorskitu* je uvedena na obr. 9.2. Velikost pásu ve struktuře *palygorskitu* lze vyjádřit stejně jako u sepiolitu, jen s tím rozdílem, že místo parametru c použijeme $c \cdot \sin \beta$, neboť struktura *palygorskitu* má také monoklinickou modifikaci. Rozdíly v absolutní velikosti pásů mezi sepiolitem a *palygorskitem* se pak projeví v tom, že mřížkový parametr b je u *palygorskitu* menší, zatímco ostatní parametry jsou přibližně stejné (viz tab. 9.1). Rozdíl mezi absolutní velikostí pásů je dobře patrný také z obr. 1.23.



Obr. 9.2. Trojrozměrné schématické zobrazení sekvence 2:1 pásů ve struktuře *palygorskitu*. Pásy leží na rovině (011) a šipkami jsou vyznačeny směry vektorů základní buňky a , b a c (podle Jonese a Galana, 1988).

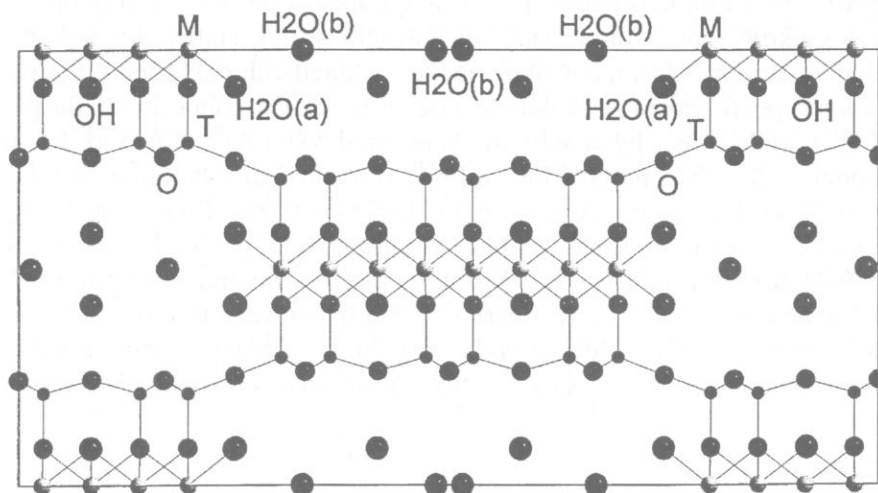
Sepiolit. První návrh jeho strukturního uspořádání publikovali Longchambon a Migeon (1936), ale částečné zpřesnění jeho struktury v monoklinické grupě $P2_1/a$ provedli až Nagy a Bradley (1955). Později však Brauner a Preisinger (1956) publikovali poněkud jiné strukturní uspořádání v ortorombické grupě $Pnan$, které potvrdili Zvjagin *et al.* (1963), Rautureau *et al.* (1972) a Yucel *et al.* (1981). Toto uspořádání odpovídá výše uvedenému popisu struktury sepiolitu s tím, že šířka pásu 2:1 je limitována vedle sebe uloženými osmi oktaedry s dominantním Mg^{2+} , jako centrálním kationtem. Všechny oktaedrické pozice nemusí být plně obsazeny a celkový obsah oktaedrických kationtů se tak statisticky pohybuje mezi 7,0 a 8,0. Malé množství Mg^{2+} bývá substituováno Al^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} nebo Mn^{2+} . V tetraedrech výrazně dominuje Si^{4+} a jeho substituce Al^{3+} nebo Fe^{3+} bývá jen ve velmi malém rozsahu (0,2 – 1,3 atomů na 12 tetraedrických pozic). Na každém z obou krajů 2:1 pásů mají oktaedry v aniontových pozicích lokalizovány dvě molekuly vody (obr. 9.3). Sekvence vzájemně posunutých 2:1 pásů vytváří ve struktuře *dutiny*, podél osy X, jejichž přibližné rozměry jsou 3,7 Å ve směru osy Z a 10,6 Å ve směru osy Y. V těchto dutinách je podobně jako u zeolitů, vázáno dalších osm molekul vody, společně s vyměnitelnými kationty Ca^{2+} , případně Mg^{2+} .

Na základě uvedených skutečností lze psát obecný krystalochemický vzorec sepiolitu takto:

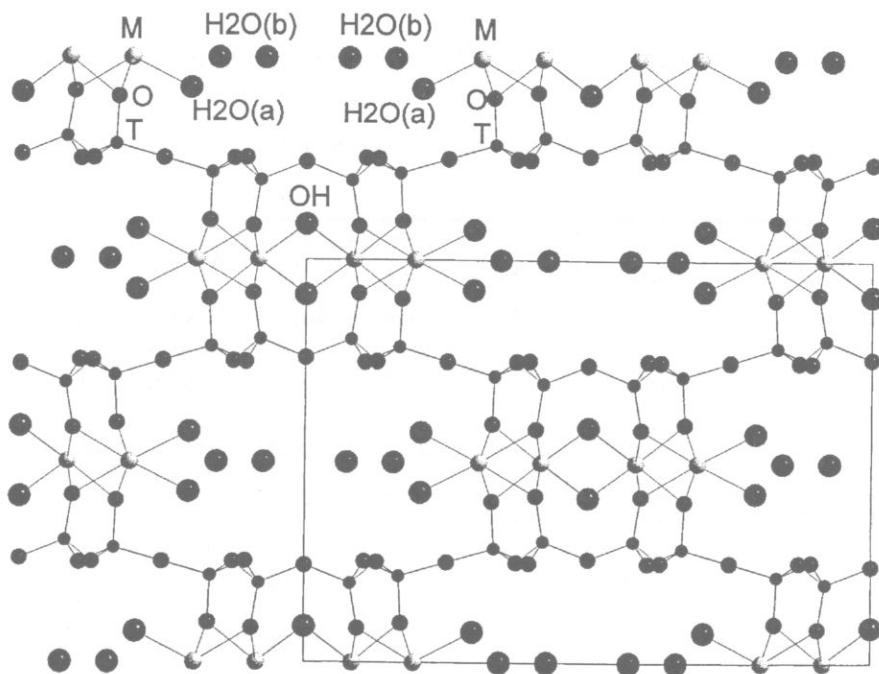


kde je molekulární voda vázaná v dutinách označena jako $H_2O(b)$ a společně s ní jsou v dutinách vázány také kationty R^{2+} , uvedené na prvním místě vzorce. V této souvislosti je však nutno zmínit, že v některých odrůdách sepiolitu jsou v dutinách vázány jednomocné kationty Na^+ (Fahey *et al.*, 1960) nebo (Rogers *et al.*, 1956). Molekuly vody vázané na oktaedry jsou označeny jako $H_2O(a)$. Typický

vzorec sepiolitu, uvedený v přehledné práci Jonese a Galana (1988), jehož oktaedrické pozice jsou prakticky plně obsazeny, je možno psát jako:



Obr. 9.3. Projekce YZ struktury sepiolitu podle Braunera a Preisingera (1956). Obdélníkem je vyznačena základní buňka s parametrem b (delší strana) a parametrem c (kratší strana). Jako $\text{H}_2\text{O}(\text{a})$ jsou označeny molekuly vody, vázané na oktaedry a jako $\text{H}_2\text{O}(\text{b})$ pak molekuly vázané v dutinách. M a T označují pozice oktaedrických a tetraedrických kationtů.



Obr. 9.4. Projekce YZ struktury monoklinického palygorskitu podle Artioliho a Galliho (1994). Obdélníkem je vyznačena základní buňka s parametrem b (delší strana) a parametrem c (kratší strana). Jako $\text{H}_2\text{O}(\text{a})$ jsou označeny molekuly vody, vázané na oktaedry a jako $\text{H}_2\text{O}(\text{b})$ pak molekuly vázané v dutinách. M a T označují pozice oktaedrických a tetraedrických kationtů.

Palygorskit. Podle výsledků prací autorů, kteří studovali strukturní uspořádání palygorskitu, má tento minerál nejméně dvě modifikace a to:

- ortorombickou, krystalizující v grupě *Pn* (Christ *et al.*, 1969; Artioli a Galli, 1994) a v grupě *Pnmb* (Preisinger, 1963),
- monoklinickou, krystalizující v grupě *P2/a* (Zvjagin *et al.*, 1963; Christ *et al.*, 1969; Artioli a Galli, 1994).

Šířka pásu 2:1 je u palygorskitu menší a je dána vedle sebe uloženými pěti oktaedry s dominantním Mg, jako centrálním kationtem. Také u palygorskitu nejsou všechny oktaedrické pozice plně obsazeny a celkový obsah oktaedrických kationtů se tak statisticky pohybuje mezi 3,75 a 4,64. (Newnham a Brown, 1987), což ukazuje, že v oktaedrech palygorskitu je průměrně jedna z pěti oktaedrických pozic vakantní. Vakantní pozice je lokalizována do středu pásu 2:1 (Serna *et al.*, 1977). Oktaedrické Mg^{2+} bývá substituováno především Al^{3+} (často až 1,5 atomu Al na 5 oktaedrických pozic), ale částečně také Fe^{2+} a Fe^{3+} . Tetraedrická substituce Al^{3+} za Si^{4+} se pohybuje v rozsahu 0,01 až 0,69 atomu Al na 8 tetraedrických pozic. Také u struktury palygorskitu mají oktaedry, na každém z obou krajů 2:1 pásů, v aniontových pozicích lokalizovány dvě molekuly vody (obr. 9.4). Strukturální dutiny, které jsou vytvářeny vzájemně posunutými 2:1 pásy podél osy X, mají přibližné rozměry 3,7 Å ve směru osy Z a 6,4 Å ve směru osy Y. V těchto dutinách jsou také zde vázány další čtyři molekuly vody společně s vyměnitelnými kationty Ca^{2+} , případně Na^+ a K^+ . Na základě uvedených skutečností lze psát obecný krystalochemický vzorec sepiolitu takto:



kde je molekulární voda vázaná v dutinách označena jako $H_2O(b)$ a molekuly vody vázané na oktaedry jsou označeny jako $H_2O(a)$. V dutinách mohou být, kromě Ca^{2+} , vázány také jednomocné kationty Na^+ a K^+ . Vzorec sepiolitu, s relativně vysokým obsahem dutinového Ca^{2+} , lze podle Jonese a Galana (1988), psát jako:

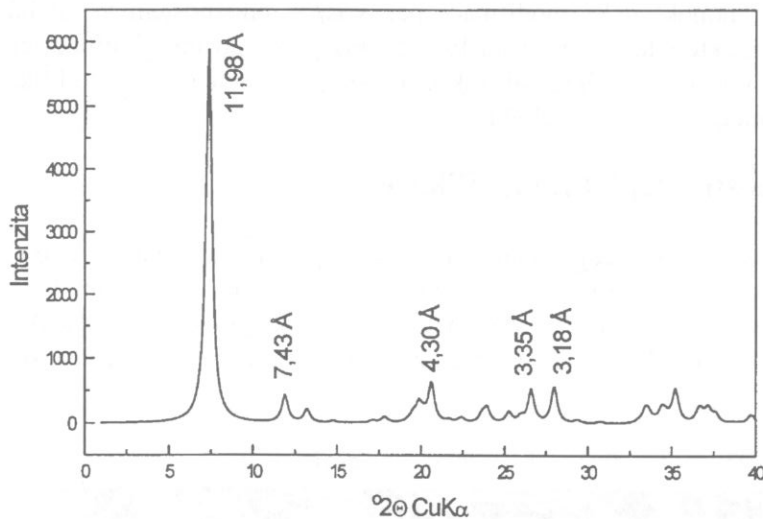


Tabulka 9.1. Mřížkové parametry a prostorové grupy krystalových struktur palygorskitu a sepiolitu.

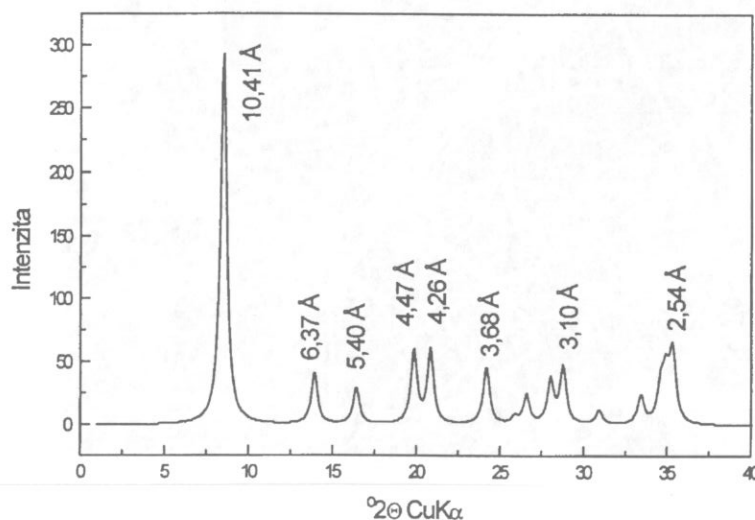
Minerál	Prostorová grupa	a (Å)	b (Å)	c. sin β (Å)	Autoři
sepiolit	<i>Pnan</i>	5,28	26,80	13,40	Brauner a Preisinger (1956)
	<i>Pnan</i>	5,24	27,20	13,40	Zvjagin <i>et al.</i> (1963)
	<i>Pnan</i>	5,28	26,88	13,43	Nagata <i>et al.</i> (1974)
palygorskit	<i>P2/a</i>	5,22	18,06	12,68	Zvjagin <i>et al.</i> (1963)
	<i>P2/a</i>	5,24	17,83	12,72	Christ <i>et al.</i> (1969)
	<i>Pn</i>	5,24	17,87	12,72	Christ <i>et al.</i> (1969)
	<i>P2/a</i>	5,28	17,87	12,67	Artioli a Galli (1994)

9.2 Identifikace rtg. difrakcí

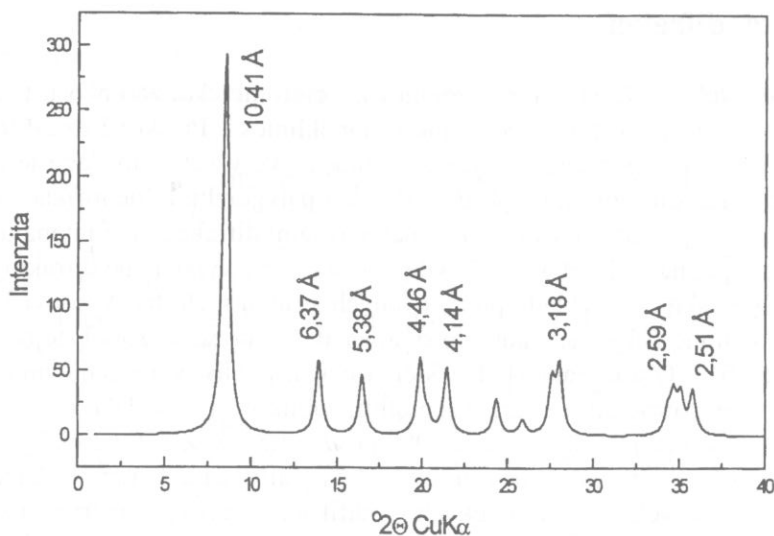
Z výše uvedeného vyplývá, že struktura sepiolitu je ortorombická, zatímco u palygorskitu byly popsány dvě modifikace a to jak ortorombická, tak i monoklinická. Práškové rtg. difrakční záznamy sepiolitu i obou modifikací palygorskitu se vyznačují tím, že ve všech případech je nejintenzivnější difrakce 110 a to při $d = 12 \text{ \AA}$ u sepiolitu a při $d = 10,5 \text{ \AA}$ u palygorskitu. Identifikace těchto minerálů se opírá především o tuto nejintenzivnější difrakci, neboť ostatní difrakce mají intenzitu výrazně nižší. Tato skutečnost je dobře patrná z obr. 9.5 až 9.7, kde jsou uvedeny vypočítané difraktogramy sepiolitu a obou modifikací palygorskitu na základě publikovaných strukturních dat. V souvislosti s distribucí intenzity difrakcí u obou minerálů je však nutno poznamenat, že tato se u vzorků stejné modifikace, ale z různých lokalit, může lišit. O tom například svědčí srovnání publikované Baileyem (1980). Krajním případem je v tomto směru patrně difraktogram sepiolitu, publikovaný v ICDD (číslo 26-1226, vzorek z lokality Kuzuu), kde je nejintenzivnější difrakce 080 při $d = 3,36 \text{ \AA}$. Z pěti vzorků palygorskitu, analyzovaných Christem *et al.* (1969), náleží tři ortorombické modifikaci a dva modifikaci monoklinické. U difraktogramů ortorombických i monoklinických modifikací jsou rovněž patrné rozdíly v distribuci intenzity difrakcí, přičemž jako nejintenzivnější difrakce vystupuje u všech vzorků difrakce 110. Rozdíly mezi difraktogramy obou modifikací palygorskitu jsou především v tom, že některé „ortorombické“ difrakce se u monoklinické modifikace štěpí, díky nižší symetrii.



Obr. 9.5. Vypočítaný difraktogram sepiolitu podle strukturních dat Braunera a Preisingera (1956).



Obr. 9.6. Vypočítaný difraktogram ortorombické modifikace palygorskitu podle strukturních dat Artioliho a Galliho (1994).

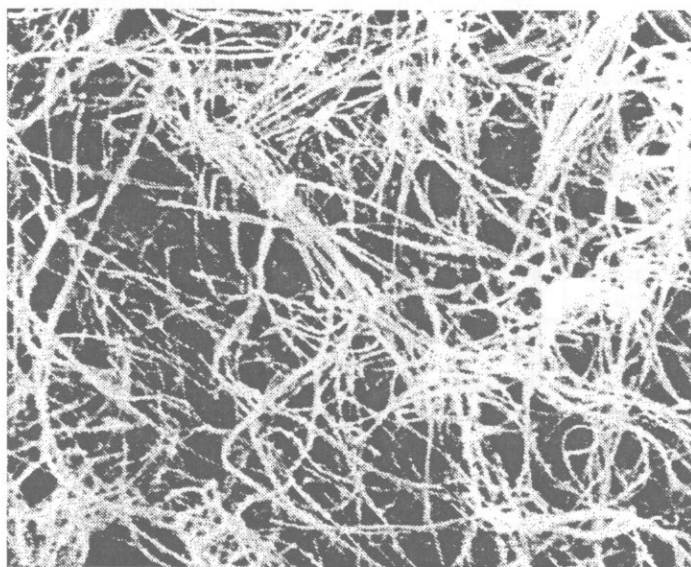


Obr. 9.7. Vypočítaný difraktogram monoklinické modifikace palygorskitu podle strukturálních dat Artioliho a Galliho (1994).

Štěpení difrakcí u monoklinické modifikace pak vede k odlišnostem v polohách i intenzitách difrakcí (např. u difrakcí, které leží v intervalu 19 – 25 °Θ), porovnáváme-li difraktogramy obou modifikací, ale může nastat i případ, že některé difrakce se vyskytují jen u jedné z modifikací (např. 321 při $d = 3,10$ Å u monoklinické modifikace chybí).

9.3 Sorpční vlastnosti a teplotní modifikace

Sepiolit a palygorskit se vyskytují v makroskopicky masivních agregátech, nebo jako tenké lístky či vlákna. Při mikroskopickém pozorování mají zřetelný vláknitý charakter (obr. 9.8), přičemž vlákna mají značně proměnlivé rozměry. Délka vláken se obvykle pohybuje od stovek Å, do několika μm a jejich průměr od 50 do 100 Å. Obecně lze říci, že vlákna sepiolitu mají větší rozměry nežli vlákna palygorskitu.



Obr. 9.8. Snímek sepiolitu z Vallecas (Španělsko), pořízený elektronovým mikroskopem, který byl převzat z práce Jonese a Galana (1988).

Jak palygorskit, tak i sepiolit mají pásovou strukturu, v níž lze rozeznat tři druhy aktivních sorpčních center:

1. Kyslíkové anionty na povrchu tetraedrických sítí.
2. Molekuly vody koordinované oktaedrickými kationty na okrajích 2:1 pásů.
3. Skupiny Si-OH, lokalizované podél osy vláken (X), vznikající přerušením povrchových tetraedrických vazeb Si-O-Si. Mezi Si-OH skupinami a molekulami případného adsorbentu pak může docházet k efektivní povrchové interakci (Serratos, 1979). Reálná hustota vzniklých Si-OH skupin je závislá na typech a rozměrech vláken. Serna a Van Scoyoc (1979) identifikovali více těchto skupin na povrchu palygorskitu (4,5 Si-OH skupin na 100 Å²), nežli na povrchu sepiolitu (2,2 Si-OH skupin na 100 Å²).

Pro sorpční vlastnosti obou minerálů je tedy důležitým faktorem velikost povrchu. Jak u palygorskitu, tak i u sepiolitu je vhodné rozlišovat **povrch vnější** a **povrch vnitřní** a to proto, že struktura palygorskitu i sepiolitu je pórová, díky zmíněným strukturním dutinám. Teoretický odhad velikosti obou typů povrchu provedli Serna a Van Scoyoc (1979), vycházejíce ze strukturní stavby obou minerálů. Zjistili, že teoretická velikost vnitřního povrchu je u palygorskitu větší než u sepiolitu, ale u vnějšího povrchu by tomu mělo být opačně (viz tab. 9.2). Velikost povrchu experimentálně ověřovali Ovčarenko a Kukovsky (1984) u palygorskitu a Galan (1987) u sepiolitu. Tito autoři zjistili, že při použití metody Brunauer-Emmett-Teller (BET), která je založena na měření adsorbční izotermy dusíku, je celkový specifický povrch u palygorskitu 224 m².g⁻¹ a u sepiolitu 284 m².g⁻¹. Velikost specifického povrchu stanovená touto metodou je tedy výrazně nižší, než velikost teoretická, což platí také o velikosti vnitřního a vnějšího povrchu (viz tab. 9.2). V soulase s teoretickou predikcí je však u obou minerálů velikost vnitřního specifického povrchu větší, než povrchu vnějšího. Velikost stanoveného povrchu je však bohužel závislá nejen na vlastní povaze a struktuře povrchu minerálu, ale také na metodice jeho stanovení a na povaze molekul látky, která je k měření používána. Při použití hexanu byla například stanovena velikost celkového povrchu u sepiolitu rovná 330 m².g⁻¹ (Robertson, 1957) a při použití etylenglykolu byla stanovena velikost povrchu dokonce 470 m².g⁻¹ (Fenoll a Vivaldi, 1968).

Tabulka 9.2. Velikost pórů a povrchu u palygorskitu a sepiolitu.

Charakteristika	sepiolit	palygorskit
Teoretická velikost vnitřního povrchu (m ² .g ⁻¹)	500	600
Teoretická velikost vnějšího povrchu (m ² .g ⁻¹)	400	300
Velikost vnitřního specifického povrchu stanovená metodou BET (m ² .g ⁻¹)	145	114
Velikost vnějšího specifického povrchu stanovená metodou BET (m ² .g ⁻¹)	139	110
Efektivní velikost pórů (Å)	~ 160	~ 300

Při sorpčních procesech, kdy jsou na povrch sepiolitu a palygorskitu sorbovány organické molekuly, dochází k jejich sorpci jak na vnější povrch obou minerálů, tak i na povrch vnější. Sorpce na vnitřní povrch je však limitována velikostí molekul sorbované látky, neboť molekuly přesahující svými rozměry efektivní rozměry strukturních dutin se do kontaktu s vnitřním povrchem nedostanou. Svoji roli tu pochopitelně sehrávají také další vlastnosti sorbovaných molekul, jako například jejich polarita. Obecně lze říci, že malé molekuly s vysokou polaritou mohou vstupovat do strukturních dutin, zatímco velké nepolární molekuly nikoli. Na sorpční proces má také vliv molekulární voda a výměnné kationty vázané ve strukturních dutinách, neboť během tohoto procesu může docházet k interakci sorbovaných molekul s molekulami vody, která je spojena se vznikem vodíkových vazeb a při dostatečné intenzitě sycení může dojít až k jejich úplnému nahrazení sorbovanými molekulami. Podobně může

také docházet k výměně dutinových kationtů. Na rozdíl od smektitů, nedochází u sepiolitu a palygorskitu k výraznější expanzi struktury po jejich syčení organickými molekulami. Při syčení palygorskitu etylenglykolem byla popsána jen mírná expandabilita struktury, která se projevila v mírném posunu difrakcí při $d = 10,4, 6,34$ a $3,18 \text{ \AA}$ na $10,7, 6,6$ a $3,3 \text{ \AA}$ (Jeffers a Reynolds, 1987).

Velikost povrchu sepiolitu i palygorskitu lze modifikovat teplotní úpravou (Fernandez Alvarez, 1978). Přibližně do teploty $150 \text{ }^\circ\text{C}$ dochází k mírnému zvýšení stanovených hodnot velikosti povrchu, které je však způsobené odchodem dutinových molekul vody a při dalším zvyšování teploty se hodnota velikosti povrchu systematicky snižuje, díky ztrátě molekulární vody vázané na oktaedry, počínající dehydroxylací a posléze postupné destrukci dutin spékáním. Například v nízkoteplotní oblasti se u sepiolitu hodnota velikosti specifického povrchu (stanoveného metodou BET) snižuje z $\sim 280 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ při $150 \text{ }^\circ\text{C}$ na $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ při $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Procesy spojené s teplotní modifikací palygorskitu i sepiolitu byly studovány řadou autorů (například Hayashi *et al.*, 1969; Serna *et al.*, 1977), kteří vesměs rozlišují tři stádia teplotní dekompozice těchto minerálů:

1. V teplotním intervalu do $300 \text{ }^\circ\text{C}$, který je charakterizován přibližně 10-ti % hmotnostním úbytkem, dochází především k odchodu povrchově sorbované a dutinové molekulární vody $\text{H}_2\text{O}(\text{b})$, ale postupně začíná i ztráta molekulární vody $\text{H}_2\text{O}(\text{a})$, která je vázána na oktaedry.
2. V intervalu od 300 ° do $600 \text{ }^\circ\text{C}$ dochází ke ztrátě molekulární vody $\text{H}_2\text{O}(\text{a})$, která je vázána na oktaedry. Tato ztráta je doprovázena přibližně 6-ti % hmotnostním úbytkem a postupující destrukcí strukturních dutin. Při teplotách nad $400 \text{ }^\circ\text{C}$ však již postupně začíná i dehydroxylační stadium.
3. Při teplotách nad $600 \text{ }^\circ\text{C}$ dochází k úplné dehydroxylaci a posléze ke kolapsu celé struktury.

Strukturní změny, k nimž dochází během teplotní modifikace obou minerálů, se projevují také na jejich difraktogramech. U sepiolitu dochází již po teplotním namáhání při teplotě $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (po dobu 1 hodiny) k výraznému poklesu intenzity difrakcí s d -hodnotou $12,0 \text{ \AA}$ a současně se začínají objevovat nové difrakce s d -hodnotou $10,4$ a $8,2 \text{ \AA}$, jejichž intenzita se zvyšuje při vyšší teplotě (Hayashi *et al.*, 1969; Nagata *et al.*, 1974). U palygorskitu je situace obdobná a také zde dochází k výraznému poklesu intenzity některých difrakcí. Jde o difrakce s d -hodnotou $10,4, 4,5$, a $3,2 \text{ \AA}$, přičemž se současně začínají objevovat nové difrakce s d -hodnotou $9,2$ a $4,7 \text{ \AA}$. Tato změna je velmi výrazná při teplotě $325 \text{ }^\circ\text{C}$ (Hayashi *et al.*, 1969), kdy původní difrakce s d -hodnotou $10,4, 4,5$, a $3,2 \text{ \AA}$ již prakticky zanikají.

Kapitola 10.

Přehled využití a výskytu jílových minerálů

10.1 Minerály skupiny serpentinu-kaolinu

Minerály podskupiny kaolinu vznikají zvětráváním nebo nízkoteplotní hydrotermální proměnou živcových hornin. Přeplavením těchto reziduálních hornin vznikají jíly, jejichž podstatnou součástí je právě kaolinit a tyto jsou rozsáhle průmyslově využívány. Zvláště v poslední době jsou pak méně průmyslově využívány minerály podskupiny serpentinu, které jsou hlavní složkou hadců (antigorit) nebo jimi pronikají jako žilky (chrysotil). Problematika využití minerálů této skupiny je poměrně široce rozpracována řadou autorů, z nichž jako příklad uvedeme vybraná kompendia Harbena (2003), Harbena a Kužvarta (1997), Carra (1994) a Konty (1982). V dalším textu této části se proto omezíme na poměrně stručný přehled problematiky průmyslového využití těchto minerálů.

10.1.1 Využití kaolínu a kaolinických jílů

Kaolín je bílá nebo světlá, kaolinitem bohatá jílová hornina (kaolín podle vesnice Kao-ling 45 km jv. od města Jingdežen v prov. Jianxi - termín kaolinit byl poprvé použit v roce 1867), která je vhodná v surovém stavu nebo po úpravě plavením, tříděním v proudě vzduchu, mletím, flotací, ultraflotací, chemickým bělením nebo elektromagnetickou separací k použití na výrobu porcelánu, obkladaček, papíru (jako plnidlo nebo pro úpravu povrchu), žáruvzdorného zboží, gumy, keramických a skleněných vláken (izolace, zpevnění plastů) a plstě, PVC, na izolaci drátů (pálený, drcený kaolín s polyvinylem) aj. Použití kaolínu tedy vychází z jeho bílé barvy, jemného zrna, snadné dispergovatelnosti, chemické inertnosti, nízké abraze a hlavně nízké ceny (Murray, 1999).

Kaolín určený ke zpracování žíháním (např. v keramice) musí obsahovat co nejvíce Al_2O_3 a co nejméně taviv (K_2O , Na_2O) a chromogenních složek (Fe_2O_3 , FeO , TiO_2). Bělost plaveného kaolínu není rozhodující. Ta je určujícím faktorem při použití kaolínu bez tepelného zpracování, např. na výrobu papíru, kde se rovněž vyžaduje nízký obsah jemného křemene, který svou abrazí způsobuje rychlé opotřebování papírenských výrobních zařízení. Papírenský kaolín jako plnidlo papíru musí mít bělost min. $67,7^\circ$ podle Elrepha, což odpovídá 66 % podle leukometru (standard MgO) a $70,5$ podle Ostwalda (standard BaSO_4). Nejlepší druhy kaolínu jako plnidla papíru mají přes $84,1^\circ$ Elrepha (= 82 % podle leukometru a $87,6$ % Ostwalda). Nátěrový papírenský kaolín se zrnitostí ze 60 % pod $0,004$ mm a s nízkým obsahem jemného křemene má bělost min. 84° Elrepha. V současné době se v USA používají pro měření bělosti jednotky TAPPI nebo GE (80 % bělosti kaolínu GE pro plnivo papíru, 85 % pro nátěrový kaolín), v Evropě norma ISO. Gumárenský kaolín nesmí obsahovat více než 0,002 % Mn, 0,001 % Cu, a 0,15 % Fe. Kaolín na výrobu šamotu musí mít žáruvzdornost min. 1730°C .

Vedle kaolinitu, jehož složení je diskutováno v kapitole 2.3, je v surovém kaolínu přítomen křemen, slídy, někdy relikt živce, zvláště draselného, a z jílových minerálů illit, někdy montmorillonit a další minerály. Surový kaolín má ztrátu žíháním 5-6 %, obsah Al_2O_3 20-23 %, SiO_2 65-70 %. Po odstranění křemene a dalších minerálů písčité a prachové frakce plavením (většinou pod $0,02$ mm) dojde k obohacení Al_2O_3 (ztráta žíháním okolo 13 %, obsah Al_2O_3 36-38 % a obsah SiO_2 okolo 50 %). Reziduální kaolín je rozpadavá hornina světlých barev. Podobá se jí halloysitové reziduum, někdy alunitizované živcové horniny (alunit při žíhání uvolňuje SO_2). Hrubě krystalický (nad $0,005$ mm) a dobře krystalo-

vaný (uspořádaný) kaolinit způsobuje nízkou plasticitu výplavu, jenž není použitelný pro keramické výrobky vytvářené litím. Jemně krystalický (pod 0,001 mm) kaolinit, se středním stupněm uspořádanosti je vysoce plastický a má dobré licí vlastnosti. Dickit a nakrit nemají praktický význam. Vyskytují se sporadicky na některých hydrotermálních žilách.

Kaolinitické jíly se dělí podle technologických vlastností a použitelnosti v různých odvětvích průmyslu na:

- 1. Pórovinové a bělninové jíly** vhodné pro ušlechtilou keramickou výrobu, se zvláštním důrazem na bílou nebo světlou vypalovací barvu při teplotě 1250–1300 °C. Jednotlivé výrobky se liší teplotou jejich výpalu, což lze shrnout takto:

Výrobek	Teplota výpalu (°C)
Kameninový a porcelánový biskvit Hrubá keramika	900 - 1000
Pórovitý biskvit = neglazovaný porcelán	1135 - 1170
Zdravotní keramika	1190 - 1200
Porcelán (slinutý, celistvý)	1200 - 1260

Glazovaná pórovina s vápenatým střepem se označuje jako delftská, jako fajáns (podle francouzského názvu Fayence pro severoitalské město Faenzu) nebo jako majolika (podle Mallorky ve Středozezemním moři).

- 2. Žáruvzdorné jíly a jílovce** vhodné pro výpal ostřiv pro výrobu žáruvzdorného šamotového zboží.
- 3. Žáruvzdorné jíly a jílovce** vhodné jako plastická tmelící (vazná) složka při výrobě žáruvzdorného šamotového zboží, popřípadě jako komponenta v dalších oborech keramické výroby. Žáruvzdorné jíly a jílovce mají bod tepelné deformace vlastní vahou zkušební jehlance nad Sž 26 (= 1580 °C, Sž – Segerova žároměrka). Používají se na výrobu cihel na bazické (šamotové) vyzdívky vysokých a jiných metalurgických, cementářských a vápenických pecí, sklářských pánví aj. Šamot se vyrábí z rozdrčeného, v kusech vypáleného jílu, jenž je tmelen vazným žáruvzdorným jílem, zformovaným v žádaný tvar a znovu vypáleným. Tím se podstatně sníží smrštění pálením, k němuž by v provozních podmínkách došlo u cihel zhotovených jen z jílu bez ostřiva vypáleného jílu. Zvýšené odolnosti šamotu vůči kyselé strusce se dosahuje přidáním křemene do hmoty tak, aby obsah SiO₂ převyšoval 65 % a obsah Al₂O₃ nedosahoval 30 %.
- 4. Kameninové a dlaždicové jíly** vhodné pro výrobu slinutých keramických výrobků jako hlavní komponenta, včetně nízkožáruvzdorných nebo nežáruvzdorných jílu, použitelných do směsi při výrobě těchto keramických výrobků. Deformují se při teplotě pod Sž 26. Slinují při teplotách pod 1280 °C. Rozdíl mezi teplotou slinutí a deformace má být minimálně 100 °C.

Keramickou výrobu dělíme na hrubou a jemnou. **Hrubá keramika** zahrnuje výrobu cihelných stávků, krytín, rour a žáruvzdorných hmot (šamot, dinas, magnezit aj.). Společným znakem je zpracování přírodních, popř. kalcinovaných surovin bez přísad taviv, a vytváření tažením, ražením, lisováním a dusáním. Po výpalu vzniká pórovitý nasáklý barevný neglazovaný střep, vytvořený zrny různých minerálů, stmelených velmi malým množstvím skloviny. Zrnitost je 0,5–0,7 mm.

Jemná keramika zahrnuje výrobu kameninového, hrnčářského, kachlového a pórovinového zboží, dlaždic, zdravotnické a technické keramiky, fajánse a porcelánu. Společným znakem je zpracování plastických upravených surovin za přísady taviv a ostřiv. Při pálení výrobků dochází ve hmotě k roztavení zrneček taviv, tavenina rozpouští další složky a vyplňuje prostory mezi zrnečky minerálů. Tento děj, slinování, je provázen smršťováním hmoty. Zrnitost je 0,005–0,1 mm. Střep výrobků jemné keramiky bývá glazován a obsahuje zpravidla větší množství skloviny.

Jako příměsi vystupují v jílech a jílovcích především křemen, živec, slída, rutil, turmalín, amfibol, úlomky hornin, kalcit, dolomit, siderit, sádrovec a anhydrit, opál, pyrit a markazit, oxidy Fe a Mn, organické zbytky. K hlavním škodlivinám patří všechny z uvedených složek, které při zahřívání uvolňují plyny (SO₂, CO₂, H₂O) nebo obsahují taviva, tj. pyrit a markazit, sírany, uhličitany a organické zbytky,

živec a slídu. Přítomnost diasporu a hydrargillitu snižuje plasticitu a zvyšuje žáruvzdornost. Zpevněním přecházejí jíly (většinou terciárního stáří) v jílovce (argility většinou z mladšího paleozoika), jílovité břidlice (většinou ze staršího paleozoika, avšak kambriké „modré“ jíly severozápadní části ruské platformy jsou dosud plastické), až mělkou metamorfózou vznikají fylity. Důležitá vlastnost jílu, příp. jílovců – **plasticita** (vaznost = schopnost vytvářet s vodou tvárné těsto) závisí na jemnosti zrna jílu, jeho minerálním složení a přítomnosti koloidních látek, což vše ovlivňuje schopnost jílu přijmout a podržet vodu. Největší plasticitu mají montmorillonitové jíly aktivované ionty Na^+ , dále kaolinitové a beidelitové. Plasticitu zvyšují huminové látky. Uměle je možno plasticitu jílu zvýšit odležením na vzduchu, mělněním, výměnou kationtů Ca^{2+} a Mg^{2+} za Na^+ nebo K^+ , ve staré Číně se plavený kaolin nebo jíl nechával odležet i přes sto let, ostatní pochody proběhly při promíchávání jílu s močí šlapáním.

Slinováním při dehydroxylaci za žhání vzniká natavením nejsnáze tavitelných složek jílu bez deformace celistvá hmota – keramický střep s vysokou mechanickou pevností, chemickou odolností a dielektrickými vlastnostmi. Střep se skládá ze skla, odolných složek jílu a hlavně z mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a cristobalitu, v němž po dehydroxylaci rekrystalizuje hlavní masa jílu. Ke slinutí dochází podle minerálního složení a zrnitosti jílu mezi 450–1400 °C (níže slinují jemnozrnné jíly s tavitivy - K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 aj.). Teplota deformace slinutého střepu táním určuje žáruvzdornost jílu. Zjišťuje se podle žároměrné shody deformace zkoušeného vzorku s etalonem o známých vlastnostech (Segerovy žároměrné jehlance). Pro jíly s obsahem 20–50 % Al_2O_3 lze žáruvzdornost jílu charakterizovat koeficientem $S_{\check{z}}$, jehož hodnotu stanovíme z chemické analýzy:

$$S_{\check{z}} = \frac{113 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO}}{4,48},$$

kde RO je součet obsahu oxidů Ca, Mg a Ba. Žáruvzdornost ve stupních Celsia lze vypočítat podle vzorce:

$$\check{z} = \frac{360 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO}}{0,228}.$$

Nositelem žáruvzdornosti je Al_2O_3 , škodlivinou jsou tavitiva vázaná na sericit, sulfidy, siderit, sádrovec, kalcit aj. Samotný obsah organické substance nesnižuje žáruvzdornost, ta bývá negativně ovlivněna oxidy a hydroxidy železa a manganu, vázanými na organickou hmotou. Pro vznik pevného střepu je příznivý co největší interval mezi teplotou slinutí a teplotou deformace zkoumaného jehlance; bývá 100–150 °C u nežáruvzdorných jílu a 350–400 °C u žáruvzdorných. Barva jílu (bílá u čistých, hnědá u limonitických, rudá u hematitických, zelená u chloritických, tmavohnědá u jílu s Mn-oxidy, černá u jílu s organickou substancí) se výpalem mění v hnědou (jíly s minerály se železem), slonovinovou (titan) nebo bílou (kaolinitické jíly bez příměsí).

Lze předpokládat, že výroba papíru bude v budoucnosti vzrůstat, avšak spotřeba plaveného kaolínu jako plniva papíru (30 % hmotnosti papíru) bude stagnovat, neboť přírůstek spotřeby zhruba pokryje ultrajemně mletý vápenc, jenž je levnější a má vyšší bělost. Jeho menší množství, ve srovnání s kaolínem, pak postačí k dosažení téže opacity papíru. Je však možné, že tento náskok alespoň částečně vyrovná použití kalcinovaného kaolínu.

Plavený kaolín jako plnivo gumy bude soutěžit s chemicky sráženým SiO_2 , jenž dává výrobku větší pevnost, pružnost a odolnost vůči abrazi. Nevýhodou chemicky sráženého SiO_2 ve srovnání s kaolínem je jeho dvojnásobná cena. Spotřeba jílu a plaveného kaolínu pro výrobu zdravotní keramiky, keramických obkladaček, stolního nádobí a elektroporcelánu bude stoupat.

Spotřeba žáruvzdorných kaolinitických jílu a jílovců klesá zároveň se zvyšujícím se používáním trvanlivějších mullitových žáruvzdornin na bázi kyanitu a jiných minerálů s vysokým obsahem hliníku, jež snášejí vysoké teploty ocelářských elektrických pecí. Progresivní bazický kyslíkatý proces výroby oceli vyžaduje bazické (magnezit-chromitové) vyzdívky pecí. Situaci žáruvzdorných jílu může zlepšit použití diasporových jílu.

Za předpokladu, že se zvýší používání cihelných panelů (izolujících lépe než betonové), stoupne spotřeba cihlářských hlín. Je však pravděpodobné, že tato změna k lepšímu bude ve stavebnictví eli-

minována rozšířeným použitím skla, hliníku, plastů a vápnopískových cihel vyrobených s použitím poletavého popílku.

Rozšířenému používání jílu a břidlic jako korekčních přísad při výrobě cementu bude bránit používání popílku, strusky, pyritových výpalků a přírodních hmot s pucolánovou aktivitou. Betonové stavební prvky budou nahrazovány ocelovými s výplněmi z lehčených materiálů (betonovými s expandovanými jíly nebo břidlicemi jako plnivem).

10.1.2 Využití serpentinu

Minerály z podskupiny serpentinu tvoří serpentinity (hadce) - horniny obsahující antigorit, které byly používány v České republice jako dekorační kameny (jejich těžba probíhala např. v Mnichově u Mar. Lázní, Raškově u Hanušovic a Hrubšicích u Ivančic). Serpentinity byly také používány pro výrobu betonu na ochranu před jaderným zářením (jako drcené kamenivo do betonu; zkoušeny byly horniny ze západní Moravy), jako náhrada mastku v keramických steatitových hmotách, jako hnojivo (kalcinovaný a mletý hadec), pro výrobu tzv. hořečnatých termofosfátů. Uvažovalo se též o výrobě umělého forsteritu z hadce pro žáruvzdorné hmoty. Relativně nejlepší parametry mají hadce z ložisek Šebřív u Mladé Vožice a Utín u Přibyslavi. Výroba je však energeticky neúnosně náročná.

Druhý 1:1 fylosilikát téhož chemického složení jako antigorit, který měl relativně široké průmyslové využití, avšak patřící mezi neplanární fylosilikáty, je vláknitý chrysotil. Vzniká ve vazbě na podobné horniny (hadce) a podobnými hydrotermálními pochody jako mastek, pouze za teploty o něco nižší: mastek vázaný na hadce vzniká asi při 500 °C, zatímco chrysotil při 400 °C. Asi ve 20 zemích se těží okolo 2,5 mil. t. ročně, ale jeho použití je ohroženo tím, že vykazuje zdraví škodlivé účinky, i když v roce 1993 povolila EPA (Environmental Protection Agency) v USA používání asbestocementových výrobků ve stavebnictví. Chrysotil o vláknu přes 8 mm se používá na výrobu žáruvzdorných tkanin. Kratší vlákno (min. 0,2 mm) se používá na výrobu asbestocementových desek a rour. Od dříve rozsáhlého používání chrysotilu v brzdových obloženích se v současné době zcela upustilo.

10.1.3 Ložiska kaolínu

Kaolín vzniká zvětráváním živcových hornin v pahorkatině za podmínek kyselé reakce podzemních vod (pH = 4–6,6), v tropickém a subtropickém pásmu za průměrné roční teploty okolo 18 °C a ročních srážek okolo 1000 mm. Vyluhování trojmocného železa z kaolínu probíhá běžně při pH = 3 nebo i při vyšším pH, jestliže je přítomna organická hmota, jež zredukuje Fe³⁺ na Fe²⁺, které je snáze rozpustné. Doprovodným minerálem kaolinitu je illit, jenž do hloubky přibývá. Předpokládá se, že kaolínová zvětrávací kůra vzniká rychlostí 10 až 100 m za milion let. Hydrotermální vznik kaolínu za epitermálních podmínek - pod povrchem i v okolí vývěrů solfatar probíhá za podobných podmínek jako kaolinizace při zvětrávání, avšak rychleji. Doprovodnými minerály jsou opál, cristobalit, tridymit, diaspory, nakrit, dickit, alunit aj. Někdy na povrchu vzniká křemičitý gossan. V některých případech vzniká kaolinit zvětráváním z hydrotermálního sericitu.

Přeplavením produktů alterovaných hornin vznikají jíly různého typu podle prostředí sedimentace: aluviální (někdy použitelné na hrubou keramiku), jezerní bahenní (kvalitní vazné a žáruvzdorné jíly), jezerní ve slané vodě (montmorillonit, palygorskit), ledovcové a glacifluviální (na plné cihly), eolické (cihly) a mořské.

Stáří zvětrávání spadá v Evropě do období, kdy Evropou procházel paleoekvátor - do karbonu a křídý (resp. již od jury) až paleogénu (místy až do stř. miocénu). Stáří hydrotermální resp. solfatarové kaolinizace, související s živcovými horninami, spadá v Evropě převážně do hercynské, resp. alpinské minerogeneze. Přeplavené ekvivalenty zvětrávacích kůr nacházíme ve všech útvarech, nemetamorfované většinou počínaje kambriem a jíly se zachovanou plasticitou převážně v třetihorách.

Kaolín se většinou těží lžícovými bagry v jámových několikaetážových oprámcích pod hladinou podzemní vody, kterou je třeba trvale odčerpávat. Hydromonitorová metoda umožňuje rozplavení kaolínu na dně jámy a jeho dopravu potrubím v suspenzi k další úpravě do plavírny. Ve spirálovém rozplavovači se oddělí jemná frakce od úlomků křemene a nekaolinizované matečné horniny. Suspenze

jemné frakce (10–95 % kaolinitu v surovině, jemný křemen, slída) se zavede do hydrocyklonů k dalšímu dělení na velikostní frakce. Především se oddělí převážně kaolinitový výplav (pod 0,02 mm) od prachové frakce (0,02 – 0,06 mm) a pískové frakce (nad 0,06 mm). Jílová suspenze se zahušťuje v nádržích, částice pod 0,002 mm se oddělují v odstředivkách. Hrubší krystaly se oddělují ultraflotací nebo se štěpí (mletím nebo nárazem podle plochy spodové, získají se částice o bělosti až 90 GE), prosívají, suší a/nebo kalcinují (kaolinit nad 500 °C dehydroxyluje, zvyšuje se bělost a opacita). Během úpravy může být výplav vyluhováním a flotací zbavován barvicích sloučenin železa a titanu. V současné době se ke stejnému účelu používá vysokointenzivního elektromagnetického separátoru na bázi supravodivosti. Odvodnění probíhá v odpařovačích, rotačních filtrech a lisovacích filtrech, sušením v rotačních nebo rozprachových sušičkách nebo se expeduje suspenze s 70 % pevných částic.

10.1.3.1 Přehled ložisek v České republice

Ložiska kaolínu se v České republice váží na předplatformní pánve a na platformní pokryv na Karlovarsku, Kadaňsku, Podbořansku, Plzeňsku a Znojemsku. Ložiska představují zachované reliktu kaolínových zvětrávacích kůr. Kaolinit má různě uspořádanou strukturu a velikost částic. V podstatně menším množství bývá zastoupen illit a akcesoricky někdy montmorillonit. Podrobné pojednání o ložiscích kaolínu nalezne čtenář v knize Kužvarta (1983, 1992), Kužvarta a Malkovského (2000). V následujícím se proto omezíme jen na stručnou charakteristiku nejvýznamnějších ložisek.

Karlovarsko. V Sokolovské pánvi jsou zachovány reliktu kůry zvětrávání v pokleslých žulových krátech na ploše zhruba 85 km². Jsou pokryty terciárními sedimenty a vulkanity. Kaolinizace sahá do hloubky 50 m (na ložisku Otovice přes 100 m), ale je využívána jen 20 až 30 m mocná připovrchová zóna (I) se všemi živci přeměněnými v jílové minerály. Zóna II se odlišuje zachovanými jádry ortoklasových vyrostlic v jílové základní hmotě a zóna III obsahuje nezvětralá jádra ortoklasu a plagioklasu též v základní hmotě.

Vlastnosti kaolínu závisí na minerálním složení matečné horniny, kterou tvoří žuly tří základních typů. Autometamorfovaná žula jemnozrná až středně zrnitá s výskytem pneumatolytických minerálů (cinvaldit, turmalín, topaz) je matečnou horninou v sedlečské kaolínové oblasti s ložisky Sedlec, Bohemia, Podlesí a Ruprechtov. Středně zrnitá muskoviticko-biotitická facie normální (horské) žuly, často s turmalínem, je matečnou horninou ložisek v božičanské oblasti (Božičany – Osmóza jih, Kaolina, Jimlíkov, Nová Role). Z biotitické facie horské žuly vzniká nekvalitní kaolín.

Hlavními minerály karlovarského kaolínu v jílové frakci jsou středně uspořádaný kaolinit, illit (5 až 10 %), křemen a muskovit. Akcesorické jsou turmalín, zirkon, rutil, anatas, hematit, magnetit a pyrit. Nositelem Fe³⁺ je illit, limonit, hematit a magnetit. Obsah Fe²⁺ je nižší a je vázán na pyrit, který se koncentruje ve frakci 0,006 až 0,063 mm. Ti⁴⁺ je vázán ve struktuře rutilu a anatasu. Podíl kaolinitu v průmyslově upraveném kaolínu kolísá okolo 90 %. Kaolín *Standard* obsahuje pouze 0,03 % zrn přes 0,06 mm. Výťažnost kaolínu při plavení kolísá mezi 20 až 30 % plaveného kaolínu (pod 0,02 mm) s méně než 10 % vlhkosti.

Nejcennější keramické vlastnosti kaolínu z Karlovarska jsou vysoká pevnost po vysušení a výborné licí vlastnosti spolu s bílou vypalovací barvou a dobrou transparentí porcelánu. Dále se karlovarský kaolín používá především na výrobu sanitární keramiky, elektroporcelánu, jako plnivo pryže, papíru (Otovice) a kosmetických prostředků.

Kadaňsko. Kaolínová ložiska a výskyt sledují okraj severočeské hnědouhelné pánve, kde z podloží terciéru vychází na povrch kaolinizované krušnohorské krystalinikum. Při severozápadním okraji pánve se táhne podkrušnohorský pruh ložisek a výskytů kaolínu, jihovýchodní okraj lemuje ložiskový pruh střežovský na elevačním hřbetě téhož jména s ložisky Vlkaň, Krásný Dvůrček-Rokle, Kadaň, Prahy, Tušimice-Libouš.

Matečnou horninou kaolínu u Kadaně je jemnozrná slabě usměrněná ohárecká ortorula skládající se z K-živce (40,5 %), oligoklasu (16,1 %), křemene (34,6 %, velikost 0,5 až 1,5 mm), biotitu (6 %, velikost 0,1 až 0,4 mm) a akcesorií (růžový granát, kyanit, rutil, zirkon, apatit). Kaolinizace zasahuje

do hloubky 10 m, avšak červený kaolín při povrchu o mocnosti asi 4 m v podloží zvětralých tufů a tufitů je nebilanční. Kaolín se skládá z poměrně dobře uspořádaného kaolinitu, křemene, slíd (muskovitu a vyběleného biotitu), reliktní živce a místy též z chloritu. Používá se v papírenském průmyslu a v jemné keramice (sanitní keramika a elektroporcelán).

Podbořansko. Ložiska kaolínu (Krásný Dvůr, Dětaň, Nepomyšl a Buškovice) jsou vázána na tektonicky vymezenou depresi směru SV-JZ. Matečnou horninou kaolínu je karbonský arkózovitý písokovec říčního nebo jezerně deltového původu (línské souvrství). Podle stupně zvětrání arkózovitého písokovce lze kaolínový profil rozdělit na svrchní zónu, mocnou až 30 m s více než 15 % výplavu, a na spodní zónu mocnou až 100 m s výplavem pod 15 %. Plavený kaolín se používá hlavně v papírenském průmyslu.

Plzeňská pánev. V Plzeňské pánvi je známo přes dvacet ložisek kaolínu, z nichž tři se těží. Dvě nejvýznamnější a největší – Kaznějov a Horní Bříza – se nacházejí v sv. a třetí – Chlumčany – v jv. části pánve. Matečnou horninou všech ložisek jsou arkózy karbonského stáří, jež tvoří výplně říčních koryt, nebo ploché aluviální dejekční kužely. V podloží pánve jsou horniny barrandienského proterozoika. Délka kaolínových ložisek zachovaných v pokleslých krátech kolísá od několika set metrů do 2,5 km, šířka na povrchu se pohybuje v desítkách až v prvních stovkách metrů, těžitelná mocnost kolísá od několika metrů do 80 m, v průměru 20 až 30 m.

Kaolinizované arkózy mají psefiticko-psamitickou strukturu. Obsahují 50 až 60 % křemene. Z jílových minerálů převládá v základní hmotě často velmi dobře uspořádaný kaolinit nad illitem. Kaolinit tvoří často pseudomorfózy po živci. K hlavní fázi kaolinizace došlo až po usazení arkóz jejich zvětráním na místě.

Kaolín z Plzeňské pánve se uplatňuje hlavně jako plnivo při výrobě papíru, pryže a v posledním období jako nátěrový papírenský kaolín a surovina na výrobu skelných vláken. Menší část produkce se používá na výrobu obkládaček a dlaždic.

Znojensko. Ekonomicky významná kaolinizace postihla na Znojensku žulu až granodiorit dyjského masívu (Únanov, Přímětice, Hradiště, Mašovice, Tvořihráz) a bítešskou ortorulu (Plenkovice) dyjské klenby moravika. Celková hloubka kaolinizace ověřená vrty na ložisku v Únanově je 20 m, ale těžitelná mocnost je jen okolo 8 až 10 m. Na Znojensku se zachovaly jen spodní části kaolínové zvětrávací kůry, jež měla původně větší mocnost. Svědčí o tom i velká mocnost kaolínu u Plenkovic (81 m). Plavený kaolín z Únanova se užívá hlavně při výrobě papíru a v keramice.

Vidnava. Z menších výskytů v Českém masívu mimo hlavní kaolínové oblasti se těžilo jen ložisko Vidnava na severní Moravě. Matečnou horninou je biotická žula žulovského plutonu se žilkami křemene a aplitu. Produktivní kaolinizace sahá do hloubky 10 až 13 m, výjimečně do 40 m. V nadloží kaolinizované žuly vystupují silně písčité kaolinitické jíly a glacifluviální písky. Na kvalitu kaolínu má největší vliv stupeň rozkladu biotitu. Nejlepší bílý kaolín s obsahem Fe_2O_3 pod 1 % a s žáruvzdorností 35 Sž (Sž = Segerova žároměrka) se používal hlavně na výrobu šamotu.

Přeplavením kaolínových zvětrávacích kůr vznikají kaolinitické jíly, používané na výrobu žáruvzdorných hmot a v keramickém průmyslu. Z nejvýznamnějších oblastí jen ložiska jílovců v kladensko-rakovnické pánvi vznikla v předplatformní pánvi. Všechna ostatní jsou vázána na platformní pokryv. Patří sem moravská a východočeská křída, křída v okolí Prahy, křída v okolí Loun, jihočeská pánev, Plzeňská, Chebská, a Severočeská pánev.

10.1.3.2 Přehled významných světových ložisek

Spojené státy americké. Asi 90 % těžby kaolínu v USA pochází z pásma o délce 240 km mezi Maconem (Georgia) a Aikenem (Jižní Karolína). Ložiska mají tvar čoček až 12 m mocných při nadloží křížově zvrstvených písků. Surovina se skládá z kaolinitu s méně než 5 % prachu o zrně nad 0,045 mm, a s 65–85 % kaolinitu pod 0,002 mm. Zdrojem těchto v podstatě kaolinických jílovců byly kao-

linicky zvětralé a přeplavené žuly a ruly (měkké svrchnokřídové kaolíny) a zvětralé přeplavené fylity (tvrdé středneocénní kaolíny). Mícháním obou typů kaolínů se získává řada produktů podle účelu použití. Zdrojové oblasti zvětralin byly na SZ od ložisek. Rozplavený kaolín se dopravuje z jámy potrubím k dalšímu zpracování na vzdálenost až 80 km.

V Kalifornii se u Ione v Centrálním údolí těží křemen-jílový sediment eocénního stáří. Je zdrojem jílu pro keramiku, papír a skelná vlákna (35 %) a písku. Podobně na Floridě u Edgaru se získává jílová hmota (15 %) použitelná v keramice jako vedlejší produkt úpravy jílovitého písku miocénního stáří. V Texasu se u Kosse těží svrchnopaleocénní písky s jílem, jenž kalcinovaný dosahuje bělosti 90–93 GE. V Minesotě mezi Redwood Falls a Fairfaxem vznikl v křídě kaolín (30–60 % jílové substance) zvětráním žuly a ruly v podloží černých pyritických břidlic, jejichž oxidací vznikaly kyseliny urychlující kaolinizaci. Missouri poskytuje ročně asi 800 000 tun žáruvzdorných jílu karbonského stáří - z poloviny plastických („fire clay“ z neuspořádaného kaolinitu), z poloviny neplastických („flint clay“ z dobře uspořádaného kaolinitu). Složení kolísá od kaolinitu s illitem přes kaolinit s diasporem až po čistý diaspor (Keller, 1968).

Spojené království. Ložiska kaolínu ve Spojeném království patří zásluhou vysoké těžby kaolinizované žuly variského stáří (v triasu zvětralé) s 15 % výplavu v Cornwallu (St. Austell, Tregonning) k nejdůležitějším na světě. Těží se na 40 ložiskách hydromonitorovou metodou (vodní proud má tlak 2 MPa). Používá se na výrobu papíru, gumy a žáruvzdorného zboží. Export plaveného kaolínu se pohybuje v milionech tun ročně.

Plastické fluviolakustrinní jíly („ball clays“) z hrabství Devon (pánve Bovey a Petrockstow) a Dorset (okres Wareham) tvoří až 40 poloh o mocnosti 1 až 6 m v tercierních píscích a prachových jílech s vložkami lignitu (celková mocnost souvrství 1200 m). Vznikly v poklesávajících tektonických depresích při okrajích sedimentačního prostoru přeplavením mocných kaolinových zvětrávacích kůr. Zlepšují líčí vlastnosti kaolinových suspenzí určených k tvarování odléváním a zvyšují pevnost výrobků za syrova.

Kolumbie. Zde je již 30 let známa řada výskytů reziduálního kaolínu: La Union, Santuario, Envidado (okres Medellín), Boyaca (okres Boyaca), Guschicano River, Santander (okres Cauca), San Lorenzo (okres Nariño), Cuatro Caminas (okres Magdalena), Iman, Salado (okres Totima), Ocaa (okres N. Santander). V literatuře chybí údaje o původu současné roční těžby 7 mil. t jílových surovin.

Rusko, Ukrajina, Uzbekistan a Kazachstan. V republikách bývalého Sovětského svazu se kaolín zvětrávacího původu vyskytuje na velkých ložiscích (zásoby nad 20 mil. t) na Ukrajině (Gluchovcy, Borodick, Prosjanovsk), v Rusku na Urale (Dombarovsk u Orska, Kyštym, Jeleninsk) na Sibiři (Tugansk, Balajsk, Troškovsk), v Kazachstanu (Aleksejevka u Petropavlovka) a v Uzbekistanu (Angren u Taškentu).

Německo. Ložiska kaolínu v Německu vznikla kaolinizací žuly v Tirschenreuthu v sev. Bavorsku, triasových arkóz (zvětraly synsedimentárně - ložisko Hirschau-Schnaittenbach v Horní Falci), granodioritu v okolí Budyšína (Caminau, Wiesa), u Míšně zvětráváním permských porfyrů, felzitů a smolků (ložiska Colditz, Seilitz, Kemmlitz aj.), u Halle z triasových arkóz.

Čína. Zde je známo přes 700 ložisek kaolínu s roční produkcí dohromady asi jeden milion tun plaveného kaolínu a se zásobami 2,5 mld. t. Centrum keramického průmyslu je v provincii Kiangsi u města Ching-Te-Chen. V téže provincii je ložisko Suzhou Yangshan o délce 5 km tvořené přeplaveným kaolínem původně hydrotermálního původu zachyceným v nerovném povrchu zkrasovělých vápenců.

Brazílie. Největší ložisko sekundárního (sedimentárního) kaolínu - pliocénního jílu - bylo objeveno v Brazílii v roce 1967 na řece Jari 100 km sev. od jejího soutoku s Amazonkou. Ložisko je 25–32 m mocné a je vyvinuto na ploše desítek km². Jeho surovina se skládá ze 75 % částic menších než

0,002 mm (podobá se kaolínu z Georgie – Jižní Karoliny). Těží se od roku 1976. Sedimentární kaolín na řece Capim 150 km od Belemu je vhodný – podobně jako na řece Jari – k výrobě papíru.

Indie. Zdejší ložiska patří též k sekundárnímu typu. Kaolínová zvětrávací kůra mezi Cochinem a Trivandrumem na charnockitu, žule a rule byla rozplavena a její jílová frakce se usadila v říčním a deltovém prostředí, doprovázena v nadloží a podloží písky. Surovina se upravuje u Veli (Trivandrum). V okrese Jaipur (Rajasthan) se pod zemí těží hrubozrnná kaolinizovaná žula.

Thajsko. Matečnou horninou kaolinů v Thajsku (provincie Ranong a Narathiwat) je žula. Surovina obahuje okolo 70 % kaolinitu s příměsí illitu nebo halloysitu.

Francie. Zdejší ložiska v Bretani se podobají ložiskům v Cornwallu, od nichž jsou oddělena kanálem La Manche. Různé typy variských granitoidů byly matečnými horninami kaolínů vzniklých zvětráváním (Ploemeur v Lorientu, Quessoy, Plémet). Eocénního jílu v pánvi Charante se ročně získává přes 1 mil. t.

Společně s kaolinem se často vyskytuje halloysit, což je dioktaedrický 1:1 fyllosilikát, který je složením, použitím i vznikem blízky kaolinitu. Častěji než kaolinit vzniká hydrotermálně, někdy doprovázen alunitem. V malém se těží nebo těžil v Maroku (okres Maaza; pliocénní poloha halloysitu 1,5 – 2,5 m v nadloží travertinu, v podloží pyroklastik), v Japonsku (halloysit vznikl hydrotermální alterací žuly a porfyru u Taishu, sedimentárně u Tajimi a Arikabe), Arkansasu (halloysit s kaolínem vznikl zvětráním nefelinického syenitu), Georgii (Bartow), v Korei (San Chong, Tan Song), Slovensku (Michalovce – halloysit mocný až 36 m vznikl nízkoteplotní hydrotermální alterací miocénního rhyodacitu, používal se pro keramiku, žárovzdorné hmoty, obkladačky, dlaždice, elektroporcelán), na N. Zélandu (halloysit vznikl hydrotermální alterací andezitu střednokenozoického stáří), ve Španělsku (Burela, alterací felzitu vznikl halloysit a kaolín) a na Filipínách (Bukidon – halloysit spolu s kaolínem). Halloysit bude ceněn v budoucnosti pro katalýzu při zpracování ropy.

10.2 Minerály skupiny slíd

10.2.1 Využití slíd

Kromě toho, že jsou slídy významným horninotvorným minerálem, jsou také důležitým materiálem zvláště pro *elektrotechniku*. Působí jako izolant s vrstevnou strukturou, pružný, ohebný a snadno štípatelný s výhodnými elektroizolačními vlastnostmi. Mezi nejrozšířenější slídy patří zejména muskovit (= Moskván) a flogopit. Muskovit byl z Ruska již v 17. a 18. století vyvážen na západ k zasklívání oken v množství 50 – 70 t ročně a flogopit je teplotně stabilní slída s malými dielektrickými ztrátami. Hlavní využití slídy lze shrnout do následujících bodů:

- **Izolátory.** Přírodní slída s co nejnižším obsahem železa se používá na izolaci turbogenerátorů a sběrných kroužků rotorů.
- Ražená slída. Z blokové slídy jsou raženy podložky a vložky různých tvarů, s výbornými izolačními vlastnostmi.
- **Mikanit.** Ze slídových šupin spojených vhodným pojivem se vyrábí deskový izolant pro izolaci elektrických strojů a elektrických topidel. Broušený mikanit je kalibrován na přesnou tloušťku (pro izolaci komutátorových lamel). Podle typu a druhu pojiva může být mikanit formován do různých tvarů (obaly vodičů atd.). Jako mikanitový papír je označován ohebný mikanit, jehož povrch je chráněn polepem tenkého papíru a používá se také k izolaci elektrických strojů tam, kde je nutná ohebnost izolované části zastudena.
- **Mikafólie** je slídový izolant v páscech z jedné až tří vrstev slídových šupin nalepených na podkladovém papíru a natřených pojivem. Jako pojiva se používá přírodních nebo umělých pryskyřic. Pro speciální tepelnou izolaci se používá jako podklad skleněná tkanina. Tloušťka mikafólie bývá od 0,1 do 0,3 mm. Nejčastěji se využívá pro izolaci rovné části cívek. Variantou mikafólie

jsou výrobky označované jako *slídová páska*, což je dokonale ohebný slídový izolant navíjený do svitků a vyrábí se z hedvábné, plátěné, nebo skleněné tkaniny a z vrstvy slídových šupin, spojených pryskyřičným či silikonovým pojivem. Pojiva musí být upravena tak, aby si zachovala dlouho ohebnost.

- **Mikalex** je konstrukční sklokeramika, která se vyrábí z mleté slídy a tavitelného skla jako pojiva. Směs zahřátá do změknutí na cca 700 °C se lisuje v ocelových formách do různých tvarů. Mikalex je neprodyšný, nepropouští vodu ani olej, má malé dielektrické ztráty při vysokých frekvencích, odolává elektrickému oblouku a tepelným nárazům a vyniká tepelnou stálostí do 400 °C. Používá se na konstrukční části vysílačů, kryty zážehových komor, nosníky odporových drátů, průchodky a podpěrné izolátory.
- **Slídový papír** je papír o tloušťce asi 0,03 mm, na němž je nalepena jedna vrstvička slídových šupin. Někdy má krycí vrstvu hedvábného papíru.
- **Plnivo**. Z drobných úlomků slídy po zpracování větších desek se mletím vyrábějí hmoty pro plnivo barev, plastů, gumy, papíru, svařecích elektrod, kabelů, maziv, absorbentů ve výbušninách, střešní krytiny, a vrtného výplavu. V budoucnosti najde slída použití především jako plnivo plastů používaných například při výrobě automobilů, snad i místo dražších skleněných vláken.

10.2.2 Přírodní výskyt slíd

Slídy se v různé míře zastoupení vyskytují téměř ve všech horninách. Vznikaly krystalizací z tavenin magmatitů jako produkty kontaktní i regionální metamorfózy nebo jako produkty rozkladu jiných silikátů za hydrotermálních i pneumatolytických pochodů. Silné desky muskovitu (1–2 %, vzácně i přes 10 % objemu matečné horniny) vznikají metasomatosou živců centrální blokované zony pegmatitu v archaických štítech. Žíly s 5 až 20 % flogopitu vznikají metasomatozou dolomitů, ultrabazik a karbonatitů (někdy v podobě kruhových intruzí), rovněž v archaických štítech. Prospekce vychází ze znalosti prostředí vzniku slíd. Vrty mohou vymezit rozsah pegmatitu, nikoli shluků a hnízd muskovitu v něm. K tomu slouží šachtice nebo důlní chodby, ražené za pomoci málo brizantních výbušnin. Slídy se těží většinou pod zemí, zvětralé pegmatitové žíly s poměrně čerstvým muskovitem též povrchově. Vytěžená surovina se proudem vody zbaví jílu, spirálou se oddělí většina pevných doprovodných minerálů. Někdy se pro oddělení malých destiček slíd používá flotace. Při druhém způsobu získávání slíd z rozdrčené suroviny se používá vzduchového proudu.

Pegmatitové žíly s muskovitem se těží na Sibiři (v povodí řek Mama, Kana, Čuj u Birjusinska), v Indii (státy Bihar – ložisko Nellúru, desky slídy až 2 m v průměru; Andhra Pradeš; Radžasthan a další) v Brazílii (stát Minas Gerais), v Zimbabwe (Karoí, Kariba), v Jižní Africe (okres Letaba v Transvaalu), v Západní Austrálii (Pippingarra), v USA (Severní Karolina – Spruce Pine v Blue Ridge Mts.; Piedmont). Ve Francii se slída získává jako vedlejší produkt úpravy kaolínu.

V Čechách se muskovit v malém těžil v době světových válek z pegmatitu u Křížence u Mariánských Lázní, v okolí Nezdic a Na babě u Domažlic. Destičky muskovitu měly malé rozměry, byly znečištěné limonitem a byly tektonicky postižené. Z Maršíkova v Hrubém Jeseníku se okolo roku 1850 prý muskovit vyvážel do Anglie.

Flogopit se vyskytuje (spolu s diopsidem) na ložisku Sljudanka u Irkutska (Rusko). Na poloostrově Kola je flogopitem velmi bohaté ložisko Kovdor (celkem 20 generací flogopitu). Na Madagaskaru se flogopit vyskytuje v pyroxenitu, v Kanadě na ložisku Suzor (Quebec) je obsah flogopitu 80–90 % v rubanině, přičemž šupiny jsou o velikosti 0,001–6 mm. Na ložisku Siilinjärvi (Finsko) obsahuje karbonatit až 65 % flogopitu.

Illit jako mezivrstevně deficitní slída obsahuje méně K₂O než muskovit, přesto však dost na to, aby ve směsi s dalšími jílovými minerály snižoval teplotu tání eutektika, což má za následek snížení teploty slinutí keramické hmoty (a úspor energie). Monominerální ložiska illitu jsou dosti vzácná. Mezi ně patří ložisko Füszerradványi v Maďarsku. Tato surovina se používala v keramické výrobě. Surovinu z ložiska Lukavice u Chrudimi bylo možno použít na výrobu obkladaček. Velmi často se vyskytuje společně se smektity, s nimiž tvoří celou škálu různě uspořádaných smíšených struktur.

Glaukonit se přes 100 let používal pro svůj obsah draslíku a fosforu jako hnojivo, v současnosti též pro úpravu vody (pórovitost glaukonitového filtru 2–3 %, velikost zrna 0,30 – 0,35 mm, pH 6,6 – 8,3). Vznikal od prekambria po recent, nejvíce v křídě a terciéru. Jeho výskyt v mořských sedimentech (slínech, písčích, pískovcích) doprovází illit, smektit a jílové minerály se smíšenými strukturami. Glaukonit patrně vzniká ze smektitu 100 až 300 m pod hladinou moře. Využívá se v USA (státy New Jersey, Delaware, Maryland – stáří křída – eocén, mocnost sedimentů s glaukonitem 10 – 35 m), na jihu Velké Británie, v Maďarsku, Švýcarsku, v Rusku, na Ukrajině, v Kazachstanu, Uzbekistanu, v Izraeli (Negev) a v dalších zemích. Na Moravě se cenomanské glaukonitové pískovce z Dolní Lhoty u Rájce nad Svitanou používaly jako přírodní slévárenské písky. Uvažuje se o používání glaukonitu při katalýze (dehydrataci cyklohexanu na benzen, kondenzaci aldehydů) a jako filtrů radioaktivních odpadů a těžkých kovů.

Seladonit, který je někdy označován jako kadaňská hlinka zelené barvy, není v zahraničních příručkách o nerudných surovinách zmiňován. Těžil se však u Kadaně na sv. úpatí Úhoště z čedičových tuřů s vložkami vápence a slínu. Vznikl rozkladem sopečného skla a vyvrženin. Byl používán jako zelené barvivo a hnojivo. Mineralogický výskyt seladonitu v pegmatitu je znám z Věžné u Nedvědic.

10.3 Minerály skupiny mastku-pyrofylitu

10.3.1 Využití mastku

Vzhledem ke svým mineralogickým a strukturálním vlastnostem, zvláště šupinaté formě jeho částic, bílé barvě, opacitě, rheologii, viskozitě, odolnosti vůči korozi a zvětrávání, je mastek kvalitním plnivem barev, plastů, gumy, lepidel, štukové omítky a léků. Jeho další vlastnosti – vysoká absorpce olejů a maziv (organofilní, hydrofobní) rozšiřuje jeho použitelnost v případě některých z uvedených výrobků, a navíc jej činí aktuálním též v kosmetice, jako plnivo bitumenů, nosič insekticidů, zaprašovací prostředek pro usnadnění uvolnění výrobku z formy. Škodliviny ve většině použití mastku jsou: pyrit, Mn-oxidy a minerály s Fe^{3+} (přítomnost Fe^{2+} , nahrazující v mastku Mg^{2+} je méně škodlivá).

Průmysl výroby barev používá okolo 20 % z celkové spotřeby mastku, který musí obsahovat min. 88 % Mg a Ca-silikátů, max. 1 % ve vodě rozpustných látek, 1 % vlhkosti, při max. ztrátě žíháním 7 % ve vzorku o zrnitosti 325 mesh (= 0,045 mm). Surovina musí mít dobrou absorpci olejů, požaduje se bělost min. 90 % GE.

Mastek je plnivem plastů (polypropylenu, polyethylenu, vinylu, nylonu a polyesteru). Přidáním 20 % mastku do polyethylenu se zvyšuje jeho tuhost o 80 %, jeho odolnost vůči vysokým i nízkým teplotám, ale snižuje se smrštění plastu v matrici a čas výroby jednoho výlisku. Ve vinylových výrobcích mastek zvyšuje pevnost výlisků za tepla a snižuje smrštění dlaždic. Jemné částice mastku jsou zárodky polokrystalických polyolefinů (1 až 50 % mastku), nylonu, polyesteru a chlorovaného polyetylenu. Pro zvýšení účinku mastkového plniva v plastech se používají silany (křemíkovodíky). Silany přidané do polyethylenu s 50 % mastku zvyšují pevnost v tahu o 25–30 %. Použití mastku v plastech je do značné míry také závislé na ceně určitého mastkového poloproductu.

Hlavním spotřebitelem mastku v Evropě a Japonsku je výroba papíru. Zlepšuje schopnost papíru přijímat inkoust a tiskařskou barvu, zvyšuje opacitu a bělost. Nesmí obsahovat více než 2 až 5 % CaCO_3 , jenž by při kyselém způsobu výroby papíru reagoval se skalicí. Jeho zrno je mezi 8 a 12 μm . Obsah jemného křemene způsobuje abrazivitu, která se důsledně sleduje, aby nepůsobila rychlé opotřebení výrobních zařízení. Částečné použití mastku (hustota 2,8 $\text{t}\cdot\text{m}^{-3}$) jako plniva papíru, místo dražšího TiO_2 (hustota 4,2 $\text{t}\cdot\text{m}^{-3}$) snižuje váhu papíru. Mikronizovaný mastek o povrchu částic min. 12 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ absorbuje oleje a dehty, jež by se mohly usazovat na válcích papírenských strojů a narušovat výrobu. Mastek o velikosti šupinek pod 5 μm se používá jako povrchová vrstva papíru, podobně jako plavený kaolin a ultrajemně mletý vápenec o stejné velikosti zrna, s nimiž – spolu s TiO_2 – ovlivňuje reologické vlastnosti, schopnost kalandrování (hlazení), lesk, vnikání barvy do papíru, opacitu a bělost papíru.

Keramický průmysl je hlavní spotřebitel mastku v Severní Americe. Hmota pro obkladačky se skládá z 50 – 70 % mastku, z 25 – 30 % plastického jílu, zbytek je wollastonit; pálí se mezi 800

a 1050 °C po dobu 16 až 30 hodin. Vznikne pórovitý střep s předem určitelnou tepelnou roztažitelností. Po vychladnutí jsou obkladačky pokryty glazurou a znovu páleny. Sklovitě vypálené keramické hmoty s mastkem nejsou postihovány vlasovými trhlinkami, dají se vypalovat při nižších teplotách, jsou vhodné pro rychlovýpal (trvání 60 min. od začátku výpalu do úplného vychladnutí). Mastek nelze použít do glazury pro jednožárovou výrobu obkladaček z plaveného kaolinu, křemene a živce, jak se používá v Evropě, neboť u mastku dochází k dehydroxilaci při teplotě nad 960 °C, zatímco glazura se taví již při 900–950 °C (obkladačky se pálí na 1200 °C po dobu 3 až 6 hodin). Hmoty pro keramiky – amatéry mají podobné složení jako výše popsané hmoty pro obkladačky. Hrnčířská hmota může obsahovat až 40 % mastku. Mastek společně s jílem a Al_2O_3 je součástí umělého cordieritu $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ s extrémně nízkým koeficientem tepelné roztažnosti (menší než $2,5 \times 10^{-7}$ mm na °C) a vysokou odolností vůči opakovanému tepelnému šoku. To je předpoklad jeho využití ve výrobě pecních prvků a nosičů katalyzátorů odstraňujících škodliviny z výfukových plynů.

Mastek se též používá při výrobě steatitových (v technickém smyslu) vysokofrekvenčních izolátorů (složení např. 85 % mastku s max. 1,5 % CaO, 4 % Al_2O_3 , 1,5 % Fe_2O_3), 10 % plaveného kaolinu, 5 % BaCO_3 , výpal při 1326 °C). Menší množství mastku (do 6 %) se používá spolu s jílem, křemenem a živcem na výrobu stolního porcelánu.

Z ostatních použití mastku je třeba uvést střešní hmoty. Mastek je stabilizátorem v asfaltu a používá se jako posypová hmota, která na povrchu zabraňuje slepování bonnského šindele při skladování a transportu. Mastek se používá také v textilních materiálech k jejich vyztužení nebo bělení. Je součástí latexu, maziv (spolu se silikonovým olejem, koloidním SiO_2 a MoS_2). V kosmetice je mastek základem dětského zasypu a podobných látek pro dospělé, růže na rty, pudru, antiperspirantů, pleťových krémů atd. Ve farmacii je mastek inertním nosičem účinné léčivé látky. Ve žvýkačkách snižuje jejich lepkavost. Používá se na zaprašování forem pro extrudování plastů. Ve výrobě průmyslových **hnojiv** se mastek používá jako povlak granulí nitrátu amonného. Je inertním nosičem herbicidů a může být také součástí **krmení** domácích zvířat. V hasících přístrojích zajišťuje volný pohyb práškovité hasící látky. Mastek a zvláště celistvý **tučec** jsou v Číně a Koreji materiálem pro vyřezávání ozdob. Mastek také pokrývá povrch svařovacích tyčinek a pelet pro přímou redukci železné rudy.

K mastkovým surovinám patří **krupník** – hornina složená z mastku (min. 35 %) a z některých dalších minerálů, jako je klinochlor, leuchtenbergit, serpentín, dolomit, magnezit, breunnerit, tremolit, anthofylit a aktinolit. Krupník vzniká z peridotitu nebo jiného ultrabazitu, příp. i gabra. Má nízkou tepelnou vodivost a poměrně vysokou odolnost v žáru, je chemicky inertní a hodí se k výrobě žáruvzdorných hmot, k výrobě rozvodných desek, výlevek apod. Měkký krupník lze rozřezáním již v lomu rozdělit na pravidelné bloky, jež vypáleny, slouží jako vyzdívka metalurgických, sklářských a cementářských pecí. Mastek – chloritová (leuchtenbergitová) břidlice se uplatňuje ve výrobě elektroizolačních hmot (do 500 V) a tyglíků pro tavení neželezných kovů a slitin. Surový odpad po zpracování krupníku se po rozemletí používá jako méně kvalitní mastek.

10.3.2 Využití pyrofylytu

Použití tohoto minerálu se v mnoha odvětvích překrývá s použitím mastku. Jeho těžiště je ve výrobě žáruvzdorných hmot, ve výrobě bělninového zboží a pesticidů, méně ve výrobě barev, cementu, papíru (Japonsko), mýdla (Brazílie) a skleněných vláken (Japonsko). S pyrofylytem se lze také setkat ve stavebnictví, při výrobě gumy, syntetických diamantů, plastů a může být součástí zvířecího krmení.

Žáruvzdorné tvarovky z pyrofylytu se používají v licích pánvích, nálevkách, vyzdívkách kupolových pecí, izolujících cihlách. Pyrofylyt je používán v dusacích směsích, nastříkovacích směsích a žáruvzdorných maltách. Využívá se při tom jeho stálá roztaživost v žáru, stabilita při opakovaném zahřátí, nízká deformace v žáru při zatížení, nízká termální roztaživost při opakovaném zahřátí, nízká tepelná vodivost, vysoká odolnost vůči korozi roztavených kovů a bazických strusek. Vyžaduje se surovina

s nízkým obsahem sericitu a alkálií (do 1 %), jež snižují bod tání pyrofyritu, což může někdy být při výrobě jednožárových obkladaček a bělniny vítáno, neboť mullit, zvyšující pevnost výrobku, vzniká již při 1050 °C. Obsah $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{TiO}_2$ má být rovněž pod 1 %.

Použití pyrofyritu v **keramice** (zvláště v Japonsku, Austrálii a JV Asii) zahrnuje výrobu obkladaček, dlaždic, zdravotní keramiky, hrnčířského zboží, porcelánu, elektroporcelánu a glazur. Pyrofyrit zvyšuje pevnost střepu po výpalu a odolnost vůči tepelnému šoku a zabraňuje vzniku vlasových trhlinek a smrštění výrobku. Dilatace mezi 770 °C a 1127 °C je 3,5 %.

V **pesticidech** se pyrofyrit začal používat po 2. světové válce jako nosič DDT (podobně jako mastek). DDT se již nepoužívá, ale pyrofyrit zůstává i nadále nosičem jiných pesticidů, neboť má pro to vhodné vlastnosti – neutrální pH, je inertní, po rozpráškování má vhodné fluidní vlastnosti, není hygroskopický, v roztřepených větších šupinkách má povahu chmýří, je kompatibilní s kyselými i zásaditými látkami. Projdou-li jeho mikroskopické šupinky výtlačným ventilátorem práškovacího zařízení, získají elektrostatický náboj, jenž způsobuje jeho přilnutí též na spodních stranách listů.

Pyrofyrit podobné kvality jako výše popsaný se používá též v průmyslových **hnojivech** a jako součást krmení domácích zvířat. Jako plnivo, lokálně používané místo mastku a kaolinu, se pyrofyrit používá při výrobě **barev** a **mýdla** (k tomu je také používán agalmatolit – celistvý pyrofyrit s příměsí muskovitu, diasporu, kyanitu a křemene; agalmatolit je také vhodný pro drobné řezby v kameni). Ve stavebnictví je pyrofyrit používán jako plnivo obkladových desek, tmelů a bílého cementu (s nižší vypalovací teplotou než při použití jílu). V dalších průmyslových odvětvích je pyrofyrit užíván jako plnivo **papíru** a **plastů** (místo plaveného kaolinu) a **gumy** (nevýhodou je v těchto případech, má-li pyrofyritová surovina vyšší obsah abrazivního křemene). Při výrobě umělých diamantů se z pyrofyritu zhotovují zátky nádob, v nichž za vysoké teploty probíhá reakce.

Pyrofyrit s méně než 0,5 % Fe_2O_3 bude v budoucnosti vhodnou surovinou pro výrobu skleněného vlákna místo plaveného kaolinu. V metalurgii bude možno zlepšit kvalitu povrchu odlitků pokrytím vnitřního povrchu formy pyrofyritem.

10.3.3 Přehled ložisek mastku

Ložiska mastku vznikají hydrotermálními a metamorfními procesy v prostředí bohatém na hořčík a jeho tělesa mají deskovitý (žilný) nebo čočkovitý tvar.

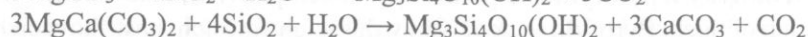
Jako první způsob vzniku mastku lze uvést jeho vznik při serpentinizaci peridotitu nebo jiného ultrabazika. Nahrazuje malá tělesa serpentinitu úplně, lemuje větší tělesa nebo nahrazuje úplně jeho větší čočkovitá tělesa v místech jejich vykliňování. Tímto způsobem vzniká mastek nebo krupník reakcí serpentinitu s hydrotermami obsahujícími CO_2 :



nebo reakcí serpentinitu s okolní silikátovou horninou při metamorfóze:

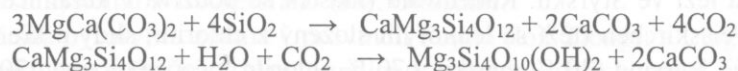


K jinému způsobu vzniku mastku dochází v lemech či trhlinách magnezitových nebo dolomitových těles (vzniklých pravděpodobně hydrotermální Mg-metasomatozou vápenců) hydrotermálním přínosem SiO_2 , vázaným na kyselé intruze, podle následujících reakcí:



Magnezitová nebo dolomitová tělesa jsou pak mastkem lemována či podle trhlin prostoupena mastkovými žilami.

Třetí způsob vzniku mastku je vázán na kontaktní a regionální metamorfózu nečistých dolomitů přes tremolit a aktinolit, někdy i z alterované žuly působením hydrotermálních roztoků. Následující reakce popisují vznik mastku uvedeným způsobem (přes tremolit):



Z tremolitu a dolomitu může mastek vzniknout též při retrogradní metamorfóze.

Mastek se *těží* v lomech i podzemních dílech. Dosud se surovina v mnoha lomech a dolech třídí ručně podle bělosti. V plastickém mastku je nezbytná důkladná výztuž podzemních chodeb. Úprava mastkové suroviny spočívá v mletí (někdy až na setiny a tisíce mm), flotaci (mastek je vynášen vzhůru) a magnetické separaci.

V budoucnosti lze očekávat zvýšenou spotřebu mastku při výrobě tmelů, lepidel a těsnění. V keramice budou mastku konkurovat živce, wollastonit a nefelinický syenit, ve výrobě papíru, barev a gumy – upravené jíly (ve výrobě papíru též ultrajemně mletý vápenec). Zavedení vysoce intenzivní magnetické separace rozdrčené mastkové suroviny v suspenzi (po vzoru úpravy papírenského kaolinu) zkvalitní výsledný výrobek a umožní širší soutěž s jinými surovinami.

Více než 40 zemí těží asi 6 mil. tun mastku a tučku ročně, z toho 40 % těží Čína a tuček se těží v Indii, Rakousku a Španělsku.

V Číně se mastek těží na 120 ložiscích. V okrese Haicheng v provincii Liaoning v sv. Číně se získává mimořádně čistý mastek od roku 1904. Mastek u města Yinkou je vázán na proterozoické magnezity a dolomity. Tvoří metasomatické čočkovité žíly 2 až 15 m mocné. Těžba se pohybuje okolo 0,5 mil. tun ročně. V provincii Shandong jsou na proterozoické magnezity vázány metasomatické žíly mastku mocné 7 až 30 m o délce a šířce po sklonu ve stovkách metrů. Těží se pod zemí asi na 100 ložisek. Podobná ložiska – největší v Číně – jsou těžena povrchově v provincii Guanxi. Mastkové žíly mocné průměrně 5 m (max. 80 m) jsou konkordantně vloženy do dolomitických mramorů.

V USA se mastek těží na 22 ložiscích v 10 státech. Ve státě Vermont mastek tvoří vnější zónu koncentricky zonálních těles serpentizovaných ofiolitů, a deskovitá tělesa v dunitu, peridotitu a hadci. U Windhamu se těží mastek s karbonátem (po semletí suroviny pro použití jako plnivo) z čoček až 230 m dlouhých a 100 m mocných. Podobné ložisko se těží též v Hammondsvillu. Ve státě New York je od roku 1872 (jako první v USA) těženo ložisko Gouverneur, St. Lawrence County. Mastek vznikl v poloze křemitého dolomitu z metamorfogenního tremolitu při retrogradní metamorfóze. Surovina o složení 20–30 % mastku, 50–70 % tremolitu, anthofylitu a antigoritu se mele a používá v keramice a ve výrobě barev.

Mastek a krupník ve Finsku jsou vázány na serpentizované ofiolity u Lahnaslampi (čočkovité těleso 500 m dlouhé, 200 m široké, se 300 mil. t suroviny s 50 % mastku, přes 45 % breunneritu, zbytek je magnetit a pentlandit – 0,1–0,2 % Ni v surovině), Horsmanaho a Lipasvaara. Nadbytek mastku způsobuje jeho dominantní použití při výrobě papíru místo kaolínu a vápence.

Indická ložiska ve státě Rajasthan vznikla na kontaktu bazických žil s dolomitem a mramorem.

Brazílská ložiska poskytují šedý a žlutavý mastek vhodný pro keramický průmysl (ložiska Ponta Grossa – Castro, Paraña). Vznikla hydrotermálně z dolomitických vápenců, jež jsou součástí pásma diabazů, kvarcitů, hadců a amfibolitů.

Francie produkuje mastek převážně s chloritem z ložiska Trimons u Luzenacu na sev. svahu Pyrenej ze žil v ordovických dolomitech, jejichž celá mocnost (10–80 m) je místy přeměněna v surovinu (70–80 % chloritu, 10–30 % mastku) působením SiO₂ uvolněného při chloritizaci okolních svorů a rul. Při styku s nadložím je dolomit přeměněn v čistý mastek. Farmaceutický a kosmetický mastek se těží ručně, ostatní druhy malými hydraulickými bagry. Úprava suroviny se provádí podle barvy optickým třídícím ovládaným laserem.

Ložisko Three Springs v Západní Austrálii produkuje 200 000 t čistého tučku ročně z tělesa mocného 20 m těženého lomem. Mastek na ložisku Mount Seabrook vznikl metasomatózou dolomitu. Tvoří strmé žíly až 20 m mocné s obsahem 90 % mastku. Ložisko Mount Filton v Jižní Austrálii poskytuje mastkovou surovinu pro kosmetiku a farmaceutický průmysl z ukloněných těles mocných přes 20 m.

Italská ložiska kosmetického a farmaceutického mastku se těží ze žil v rulách, svorech a dolomitů 200 až 500 m pod povrchem u Pinerola v záp. Alpách. Další ložiska jsou na Sardinii (Orani) a u Milána (Sondrio).

Rakouská ložiska leží ve Štýrsku: Rabenwald (mastek se používá v keramice a ve výrobě žáruvzdorného zboží), Weisskirchen (těží se leukofylit složený z chloritu, slídy a křemene, vhodný jako plnivo barev a plastů), Lassing (30 % mastku a 70 % chloritu v čočce dlouhé 270 m a mocné 20 m; použití - plnivo papíru, barev a plastů), Mautern (mastkové čočky až 4 m mocné v dolomitu, vápenci a břidlici karbonského stáří; do hloubky přibývá klinochloru) a Häselberg (mastek rozptýlený v magnezitu karbonského stáří vznikl současně s metasomatosou vápence v magnezit; mladší mastkové žíly v magnezitu obsahují místy klinochlor uprostřed).

Podobným způsobem vystupuje mastek a klinochlor v předkarbonských magnezitech na Slovensku (Mútnik a Samo u Hnúšťa) a na nedávno objeveném ložisku Gemerská Poloma se zásobami 23 mil. t suroviny s obsahem mastku nad 80 %, a 265 mil. t suroviny se 40–80 % mastku. Obsah železa (2–5 % oxidů) je vázán zčásti na pyrit, který ale bude možno odstranit úpravou.

10.3.4 Přehled ložisek pyrofylitu

Podobně jako mastek vzniká také pyrofylit hydrotermálními a metamorfními procesy, ale v prostředí bohatém na hliník. Jejich tělesa mají deskovitý (žilný) nebo čočkovitý tvar. Ložiska pyrofylitu vznikají:

1. Hydrotermální alterací, zvláště pak metasomatickým zatlačením alkalicko-vápenatých dacitových a andezitových tufů a brekcí ve vulkanických zónách vrásných pásem a ostrovních oblouků.
2. Hydrotermálními procesy při kontaktech křemenných žil s metamorfity, jež obsahují pyroklastický materiál.
3. Jako stratiformní ložiska v metamorfitech s pyroklastickým materiálem.
4. Jako ložiska v jílech, vzniklých zvětráváním.

Pyrofylit se *těží* většinou povrchově. Jemné částice se oddělí proudem vzduchu. Úprava rozdrčené suroviny je též možná v těžkých kapalinách a flotací.

Větší část zásob pyrofylitu a 75 % světové těžby je vázána na Japonsko a Jižní Koreu. V Japonsku je hlavním zdrojem pyrofylitu tzv. roseki (asi 60 % pyrofylitu, sericit nebo kaolinit), produkt mělké hydrotermální proměny vulkanických hornin. V oblastech Mitsuishi a Shokozan na ostrově Honshu se těží 40 % japonského pyrofylitu. Ložiska jsou vázána na kyselé tufy postižené hydrotermální proměnou ve svrchní křídě a v miocénu. Polovina japonských ložisek leží v prefektuře Okayama 145 km záp. od Osaky. Při povrchu pyrofylitových těles v andezitech je kaolinová zóna, hlouběji jsou diasporové čočky a níže pyrit a markazit. Zonárnost ložisek v prefektuře Hiroshima v dacitových a andezitových tufech: ve středu těles je pyrofylit a diaspor, dále následuje zóna s korundem a kaolinitem, prokřeměným pyrofylitem a hematitem a/nebo pyritem; vnější zóna je slabě alterovaná. Až 70 % všech zásob pyrofylitu v Japonsku obsahuje oblast Kinki v prefektuře Hyogo. Těžená ložiska jsou též u Tokya a v okolí Goto na ostrově Kyushu.

Na jihu Jižní Koreje je geologická situace ložisek pyrofylitu podobná jako v záp. Japonsku. Často se vyskytuje agalmatolit s příměsí křemene, kaolinitu, alunitu, diasporu a sericitu v různých typech suroviny různého složení. Těžba probíhá v oblastech Haenam, Tongnae a Won-do. Ložiska vznikla hydrotermální alterací křídových andezitů a rhyolitů a jejich tufů. Největší důl v J. Koreji Wando u Kusok-ni na ostrově Nohwa produkuje 140 000 t pyrofylitu ročně. Pyrofylit se těží též v okrese Tongnae a na dalších místech jižního cípu Korejského poloostrova.

Ve Spojených státech amerických se těží pyrofylit v Severní Karolině (např. ložisko Wadesville) v pásmu předkambrických vulkanosedimentárních hornin. Vedle pyrofylitu metasomatického původu je přítomen též kaolinit, sericit, andalusit, topaz a diaspor. Tělesa mají mocnost 140–460 m, délku 1800 m a sahají do hloubky 450 m.

Brazilská ložiska pyrofylitu (agalmatolitu) leží ve státě Minas Gerais v 64 km dlouhém pásmu sericitických a chloritických břidlic. Indická ložiska pyrofylitu (ve státech Madhya Pradesh: lož. Tikam-

garh a Shrivpuri; Orissa: okres Konjhar; Rajasthan: Udaipur; Uttar Pradesh: Hamirpur) obsahují muskovit a diaspor nebo kaolinit.

V Jihoafrické republice je pyrofylyt součástí tzv. wonderstone (asi 10 % příměsí chloritoidu, epidotu a rutilu), součástí systému Witwatersrand (lož. Ottosdal).

V Číně jsou ložiska pyrofylytu známa v provincii Fujian (lož. Dongri a Lingli). Pyrofylyt – muskovit – křemenná surovina u Foxtrap (Newfoundland, Kanada) vznikla podél intruzivního kontaktu žuly s rhyolitem a jeho pyroklastiky hydrotermálním vyluhováním SiO_2 , alkálií, Ca, Mg a Fe z vulkanitů.

Ložisko u Pambuly (New South Wales, Austrálie) má zonální strukturu. Jádro ložiska tvoří čistý pyrofylyt s lokálním obohacením diasporem a cookeitem (Li-chloritem). V další zóně je pyrofylyt s chalcedonem a sericitem, následuje přechod do nepřeměněného rhyolitu s fluidní texturou a do brekcie (svrchní devon). Alterace působením selektivní mobilizace a transportu alkálií a SiO_2 z jádra ložiska k obvodu byla způsobena hydrotermálními roztoky uvolněnými vystupujícími kyselými lávami.

Pyrofylyt byl zjištěn na několika lokalitách v pohoří Javorie na Slovensku (Víglašská Huta – Kalinka, Pod Polomom, Stožok). Obsahuje diaspor, alunit a kaolinit. Na některých místech jeho větší souvislé polohy obsahují 28,3 až 53,4 % Al_2O_3 .

10.4 Minerály skupiny smektitů

Minerály řazené do skupiny smektitů patří bezesporu mezi technologicky velmi významné jílové minerály. Mezi nejrozšířenější a nejčastěji využívané minerály této skupiny patří především smektity, náležející řadě montmorillonit – beidellit. Ostatní minerály smektitové skupiny mají spíše omezené použití nebo patří mezi průvodní minerály. V technické praxi se však většinou používá bentonit, což je jílová hornina s převládajícím obsahem smektitů (převážně montmorillonitu). Kromě tohoto minerálu obsahují bentonity v různém množství další minerály, jako např. illit, kaolinit, křemen, diatomit, vápennec a organické zbytky. Právě kvalita montmorillonitu (beidellitu) přítomného v bentonitu však do značné míry limituje jejich chemicko-fyzikální a mechanické vlastnostmi. Tyto vlastnosti souvisí s jejich mineralogickým a chemickým složením. Nejčastěji se vyskytuje jeho Ca-forma, či Mg-forma, méně často jeho Na-forma. Převládající vyměnitelný kationt má (stejně jako u montmorillonitu či beidellitu) významný vliv na vlastnosti bentonitu. Ve vodním prostředí bentonity také různou měrou expandují vlivem mezivrstevní absorpce vody (12-ti násobné i vícenásobné zvětšení objemu). Velmi hrubě lze vyčlenit následující oblasti jejich použití takto:

1. Sorbenty (např. potravinářský průmysl, zemědělství, peletizace, katalyzátory, dekontaminátory – asi 30 %).
2. Dispergátory (např. přísady do vrtných výplachů, stavební suspenze, stabilizátory laků a barev – asi 20 %).
3. Pojiva, plniva, tmely (např. slévárenských, stavebnictví, farmacie, papírenství, gumárenství, výroba textilu a plastů – asi 40 %).
4. Ostatní (materiály pro specifické účely – asi 10 %).

Pro řadu technologických aplikací se používají modifikované formy přírodních montmorillonitů (bentonitů). Využití některých typů modifikovaných forem (např. formy označované jako „pilířované jíly“ je zatím ve výzkumném stadiu, ale jedná se o materiály, které je možno bez nadsázky označit jako materiály třetího tisíciletí.

Právě velký povrch s aktivními sorpčními centry, vrstevný charakter struktury a přítomnost lehce vyměnitelných kationtů s molekulární vodou v mezivrsteví montmorillonitu, dovoluje relativně snadnou přípravu jeho modifikovaných forem. Pro technologické účely se díky mezivrstevním, ale i povrchovým výměnným pozicím, používají monoiontové formy smektitů, při nichž jsou výměnné pozice saturovány především H^+ či Na^+ , ale i další modifikované formy, u nichž dojde nejen k významnému zvětšení povrchu smektitu, ale stane se z něj permanentní pórový materiál s definovanými rozměry pórů. Pro technologické aplikace jsou tedy používány jak přírodní, tak i modifikované formy (monoiontové, interkalované organickými a organometalickými kationty, interkalované velkými anorganickými polykationty) smektitů.

10.4.1 Využití v chemickém průmyslu

V chemických výrobcích nalezl bentonit či montmorillonit rozsáhlé využití. Jedná se především o aplikace v katalytické chemii. Bentonit je používán jednak jako nosič katalyzátorů, jednak jako samotný katalyzátor, většinou pro organické syntézy a petrochemii. Použitelné jsou všechny druhy bentonitů s výjimkou organicky modifikovaných. Ropný průmysl jako první široce rozvinul tuto oblast použití bentonitů a příklady aplikací v této oblasti jsou shrnuty v následujících bodech:

- Výroba motorových paliv katalytickým krakováním těžkých ropných produktů.
- Výroba benzínu (hydrogenace dehtů, hydrogenační krakování minerálních olejů).
- Dehydrogenace parafinických uhlovodíků.
- Desulfurizace uhlovodíkových olejů.
- Výroba syntetického etanolu přímou hydratací etylénu.
- Výroba syntetického kaučuku.
- Výroba mazacích tuků.
- Výroba molekulárních sítí.

V posledních patnácti letech byly postupně představovány další aplikace v této oblasti, jako je např. použití interkalátů jílu (montmorillonitu) jako katalyzátorů fluidního krakování těžkých petrolejových frakcí či použití bentonitů jako biochemických katalyzátorů.

Perez (1988) popisuje použití H-bentonitu z Argentiny pro dehydrataci amylalkoholů, získaných při výrobě motorových paliv. Při dehydrataci vzniká 2-methyl-2-buten a 2-methyl-1-buten s 90% výtěžkem. Podobně byla dalšími autory studována také možnost aplikace NH_4^- , Mg^- , Ca^- a Al^- montmorillonitů (získaných z přírodních bentonitů) pro katalytickou hydrogenaci benzenu. Pomocí Ni, NH_4^- montmorillonitu byl z benzenu při 120–190 °C získán čistý cyklohexan.

Wieckowska (1989) navrhla postup výroby katalyzátoru pro odsiřování plynů, obsahujících sirovodík. Katalyzátor obsahuje 85 % popílku, 10 % bentonitu a 5 % AgNO_3 . Při obsahu 0,5 % H_2S v odpadním plynu zajistí katalyzátor 99% konverzi.

Bentonity tvoří také významnou složku různých průmyslových deodorantů, které slouží k odstraňování nežádoucích zápachů. Tyto komplexní látky mohou např. obsahovat kromě sulfátů, chloridů, dusičnanů, octanů a směsí organických kyselin (šťavelové, jablečné, citronové, vinné aj.), také přísady bentonitu či vermikulitu. Matsumoto (1990) navrhl deodorant pro čištění vzduchu v uzavřených prostorech. Sorbent obsahuje 100 dílů práškového zeolitu, 30 dílů CaCl_2 , 40 dílů bentonitu a 25 dílů H_2O , po promíchání se směs peletizuje a kalcinuje.

Bentonity (přírodní i uměle natrifikované a aktivované) tvoří součást vysoušedel vzduchu a průmyslových plynů. Některé nové desikanty obsahují, kromě cca 5 % bentonitu, také Ca-silikáty, sádku, skleněná vlákna, celulózu. Také akrylamidový polymer s obsahem bentonitu je vhodný pro vysoušení vzduchu.

Různé formy bentonitů jsou také součástí detergentů a čistících prostředků. Pro tyto účely jsou vhodné přírodní bentonity a uměle natrifikované bentonity, pro čištění za sucha se využívají H-bentonity. Např. detergent s obsahem bentonitu, který vystupuje pod označením „Volclay SPB“ se používá pro praní a změkčování výrobků z bavlny a směsí bavlna – polyester. Detergent bez fosfátů, obsahující 22,4 % zeolitu, 21,6 % alkylarensulfonátu, 20 % Na_2SO_4 , 8 % MgCl_2 , 6 % bentonitu a 5 % polyakrylátu sodného je patentován v Německu.

Pro čištění odpadních plynů jsou vhodné všechny typy bentonitů s výjimkou organicky modifikovaných. Hlavním požadavkem je vysoká sorpční kapacita. Pro odsiřování kouřových plynů z kotelen byl vyvinut sorbent připravený ze směsi vápna, sádky, popele, zeolitů a bentonitů. Pelety se kalcinují ve vodní páře a jejich odsiřovací účinnost na SO_2 je 97 %. Yang a Hong (1989) popisují přípravu sorbentu na odstraňování HCN z odpadních plynů. Porézní sorbent se získá peletizací směsí NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 50 % bentonitu. Tyto pelety jsou kalcinovány při 150–250 °C. Při rychlosti průtoku odpadního plynu 0,3 l/min sorbentem klesne koncentrace HCN z původních 700 ppm na 0,8 ppm. Sorbent na bázi bentonitu lze použít také pro odstraňování par rtuti z vodíku (při výrobě chlóru a sody). Sorbent zachytí až 82,5 % Hg.

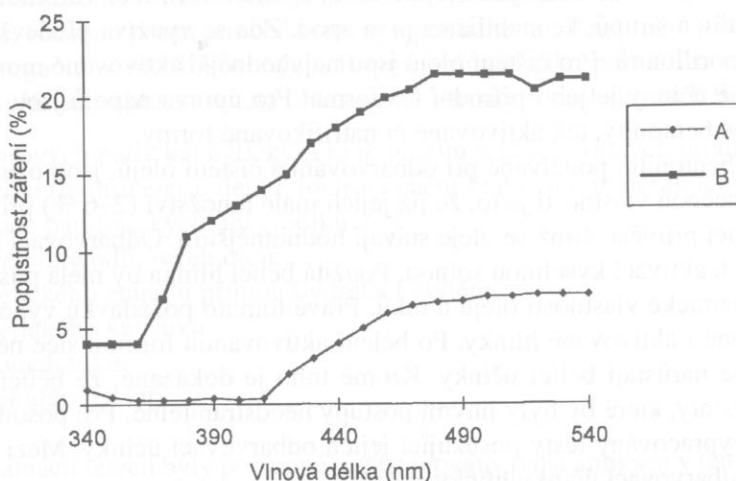
10.4.2 Využití v potravinářském průmyslu

V potravinářském průmyslu se montmorillonity (bentonity) používají k rafinaci, odbarvování, čištění a stabilizaci rostlinných a živočišných olejů a tuků, k čelení a filtraci vín, moštů, ovocných šťáv, k čištění cukerných šťáv a sirupů, ke stabilizaci piva apod. Zde se využívá především dobrých sorpčních vlastností montmorillonitů. Pro čištění olejů jsou nejvhodnější aktivované montmorillonity (bentonity), poněkud méně účinný je jeho přírodní Ca-forma. Pro úpravu nápojů jsou používány jak přírodní vápenaté i sodné bentonity, tak aktivované či natrifikované formy.

Sorbenty na bázi bentonitu, používané při odbarvování a čištění olejů, jsou označovány jako *bělící hlinky* a jejich jedinečnou vlastností je to, že již jejich malé množství (2–6 %) přimíchané k olejům, váže tmavé a nežádoucí příměsi, čímž se oleje stávají hodnotnějšími. Odbarvovací schopnost bělících hlinek se zvyšuje jejich aktivací kyselinou solnou. Použitá bělící hlinka by měla působit jen absorpčně a neměla by měnit chemické vlastnosti olejů a tuků. Právě tomuto požadavku vyhovují dnes rozsáhle používané neaktivované i aktivované hlinky. Po bělení aktivovanou formou sice nepatrně roste kyselost olejů, ale výrazně narůstají bělící účinky. Kromě toho je dokázáno, že bělící hlinky odstraňují i takové koloidní nečistoty, které by byly jinými postupy neodstranitelné. Pro posouzení dobré kvality bělících hlinek jsou vypracovány testy posuzující jejich odbarvovací účinky. Mezi hlavní testy, které dovolují predikovat odbarvovací účinky hlinky, náleží:

1. *Rozplavení vodou.* Vhodná hlinka se rychle a dobře rozpadává na jemnou pastu a na stálou suspenzi. Většina částic je pod 1 μm a má na omak mýdlový charakter.
2. *Stanovení křemičité kyselosti.* 2 g hmoty se rozplaví ve 100 g destilované vody a titruje se 0,1 M NaOH na fenolftalein (0,1 %). U vhodné hlinky je spotřeba 0,5–1,5 ml.
3. *Stanovení dehydratační křivky.* U vhodné hlinky se při temperování vzorku projeví dvě výrazné oblasti rozdělené v důsledku prudkého vzestupu ztráty hmotnosti. Jsou to oblasti pro interval teplot 0–250 °C a 550–700 °C.
4. *Stanovení průběhu neutralizace.* 5 g zkoušeného vzorku se vloží do Erlenmayerovy baňky a přidá se 25 ml 0,2 M NaOH (nebo 50 ml 0,1 M NaOH) a vaří se po 30 sekund. Po ochlazení se přidá 75 ml vody a zjišťuje se neutralizační křivka zpětnou titrací 0,1 M HCl na indikátory s různým rozsahem pH, nebo přímo pH-metrem. Vhodná hlinka vykazuje spotřebu 0,1 M HCl v intervalu 35–37 ml, při pH 10.
5. *Stanovení výměnné kapacity.* 1 g vzorku se rozmíchá se 100 ml 1M NH₄Cl neutralizovaného čpavkem na pH 7. Po jedné hodině stání a za občasných zamíchání se roztok doplní 1M NH₄Cl na 1 litr. Vzorek se odfiltruje přes filtrační papír, promyje roztokem 1M NH₄Cl a nakonec třikrát se 70 % alkoholem. Je přenesen do destilační baňky, přidá se k němu 150 ml roztoku obsahujícího 7g NaOH a 1,5 g MgO a oddestiluje se do 25 ml 0,05M H₂SO₄ se známým faktorem. Po půl hodině se zpětně titruje s 0,1M NaOH na metylčerveně. Rozdíl odpovídá sorpční kapacitě, která se pak přepočítává na mval/100g. Výměnná kapacita vhodné hlinky se pohybuje v intervalu 45–100 mval/100g.
6. *Barevná reakce s metylenovou modří.* 0,5 g vzorku se vloží do zkumavky, přidá se 10–15 ml vody a intenzivně se protřepe. Po usazení hrubé frakce se do druhé zkumavky odebere 1 ml jemné suspenze a přidá se 1 ml 0,001% vodního roztoku metylenové modře. U vhodné hlinky je sediment světlezelený.
7. *Teploměrná zkouška (ergotest).* 1 g vzorku se při teplotě 135 °C vysuší a vloží do tepelně izolované zkumavky, smíchá se s 5 g terpentínového oleje a sleduje se zvýšení teploty na vnořeném teploměru. U vhodné hlinky se projeví značné zvýšení teploty.
8. *Pokusné odbarvování olejů.* 50 ml sojového oleje se zahřeje v kádince na teplotu 90 °C, přidají se 2 g zkoumaného vzorku a za mírného míchání se udržuje na teplotě 15 min. Suspenzi odfiltrujeme přes skládaný filtr a filtrát porovnááme ve fotometru nejlépe s olejem odbarveným stan-

dardní hlinkou (obr. 10.1). Výsledek se udává jako relativní hodnota nebo v % hodnoty stanovené pro standardní hlinku. U vhodné hlínky se projeví značné odbarvení.



Obr. 10.1. Závislost propustnosti záření po průchodu použitým olejem na vlnové délce. Olej byl vytřepán se dvěma různými vzorky montmorillonitu: (A) bez výraznějších odbarvovacích účinků, (B) s odbarvovacím účinkem.

Vhodné hlínky jsou charakterizovatelné tím, že co nejmenší množství odbarví olej na žádaný stupeň. Obvykle se přidává cca 0,3–2 % bělicí hlínky na váhu oleje. Pro zvýšení odbarvovacích účinků hlínky je někdy používána přísada aktivního uhlí (10–20 % z použitého množství hlínky). Volba správného druhu a množství bělicí hlínky je pro hospodárný bělicí proces velmi důležitá.

Kromě montmorillonitových (bentonitových) sorbentů byla pro úpravu jedlých olejů aplikována řada dalších sorpčních směsí. Prakticky všechny však obsahují bentonitový podíl. Jako příklad takové komplexní směsi uveďme složení sorbentu pro úpravu odpadních jedlých olejů. Tato obsahuje 15–55 % diatomitu, 15–55 % attapulgitu, 15–55 % Al_2O_3 a 1–5 % bentonitu. Pro čištění použitého sojového oleje je vhodný sorbent následujícího složení: 41 % attapulgitu, 36 % Al_2O_3 , 21 % diatomitu a 2 % bentonitu. Sorbent odstraňuje z oleje jak zabarvení, tak i zápach.

10.4.3 Využití v obalové technice a při vysoušení

Při těchto aplikacích se využívá schopnosti bentonitu pohlcovat vodní páru z ovzduší, čímž jsou různé výrobky (zejména strojírenské a elektrotechnické) chráněny před korozi i při delším transportu nebo skladování. Pro tuto funkci je možno používat silikagel, který je vkládán do ochranného obalu výrobků. Bentonitová vysoušedla jsou lacinější, nemají korozivní účinky, jsou hygienicky nezávadné a mají dostatečnou sorpční kapacitu. Proto lze hovořit o perspektivě využívání bentonitu i v této oblasti.

10.4.4 Využití v odpadovém hospodářství

Kromě čištění odpadních plynů (viz část 10.4.1) jsou bentonity používány s velkým úspěchem také při čištění odpadních vod, kalů a v neposlední řadě také pro likvidaci radioaktivních odpadů. Tato oblast využití je zejména v poslední době předmětem rozsáhlých výzkumů, poloprovozních i provozních zkoušek. Pro tyto účely lze používat jak přírodních, tak i modifikovaných forem bentonitů.

Při čištění odpadních vod koagulací zvyšuje účinnost čerání a odbarvování nejen přísada bentonitů, ale i dalších přírodních minerálních sorbentů (klinoptilolitu, saponitu, glaukonitu nebo kaolínu). Optimální dávkování je 0,67 dílu sorbentu na 1 díl koagulantu. Pro úpravu vodných disperzí s obsahem uhlovodíků nebo olejových emulzí jsou vhodné organické polymery ve směsi s minerálními sorbenty (bentonit, mastek) a činidly pro rozbíjení emulzí (např. CaCl_2). Vysokou účinnost při čištění odpadních

vod prokázal sorbent, obsahující 50–80 % bentonitu, 19–50 % siltu a 0,1–1 % Mg-hlinitanu. Sorbent odstraňuje polární látky, pomáhá vytvářet snadno se usazující a dobře filtrovatelný kal, přičemž salinita upravované vody se nemění.

Bentonitové sorbenty jsou používány také pro odstraňování specifických škodlivin z kalů či pro jejich stabilizaci. Sorbent pro odstraňování fosforu z kalů obsahuje 80–90 % bentonitu a 10–20 % sazí. Pro stabilizaci kyselých kalů z rafinérií ropy byly s úspěchem testovány směsi popílku s bentonitem či palygorskitem. Při solidifikaci olejnatých kalů byly použity přísady bentonitů a syntetických pryskyřic. Pro úpravu kalů ze zpracování odpadních komunálních vod byla navržena směs obsahující síran železnatý, síran železitý, síran hlinitý, bentonit a aktivní uhlík.

K solidifikaci toxických odpadů s cílem imobilizovat stopové anorganické i organické škodliviny jsou používány různé materiály, jako např. cement, popílek s cementem, aktivní uhlík a cement, bentonit a cement. Používané procesy imobilizace využívající smektitů, o nichž byla zmínka také v části 5.1., spočívají v tom, že se toxické látky nasorbují na montmorillonitové jíly (přírodní či modifikované). Aby se pak zabránilo jejich migraci, či uvolňování, jsou sorbenty po sorpci škodlivin stabilizovány pojivy, kterými může být vápno, cement či popílek.

Bentonity jsou také velmi perspektivní surovinou v oblasti likvidace radioaktivních odpadů. Uvažuje se o jejich využití při zachytu radionuklidů z odpadních vod, při solidifikaci radioaktivních odpadů a konečně i při ukládání odpadů v hlubinných geologických formacích.

10.4.4.1 Sorpce radionuklidů z odpadních vod a solidifikace odpadů

Pro tyto účely jsou vhodné přírodní sodné i vápenaté bentonity, bentonity aktivované kyselinami i uměle natrifikované bentonity. Požadovány jsou tyto vlastnosti: vysoká sorpční kapacita a radiační stabilita. Nedostatkem bentonitů oproti zeolitům je možnost narušení jejich struktury a ztráta sorpčních vlastností v důsledku radiolýzy nasorbované vody.

Jako příklad aplikace bentonitů v této oblasti lze uvést solidifikaci odpadů z mletí uranových rud. Postup spočívá v několika technologických krocích. Do odpadního kalu po mletí uranové rudy se přidá bentonit v množství, dostačujícím k vytvoření hmoty o pastovité konzistenci. Poté se přidá neutralizátor (CaO), přičemž pH vzroste z 2,0 na 10,0. Karbonizací pomocí CO_2 vznikne syntetický CaCO_3 , radionuklidy a chemické škodliviny jsou přítomny ve formě nerozpustných oxidů a hydroxidů. Významné je, že únik radonu se z takto solidifikovaného odpadu sníží o 93 %.

V Německu byla použita nová metoda výroby solidifikovaných odpadů. Radioaktivní odpad se smísí s kaolínem, bentonitem a korundem. Po vytvarování do formy válce se kalcinuje při 1300 °C za vzniku keramiky, která má vyšší odolnost proti vyluhování než sklo.

10.4.4.2 Ukládání radioaktivních odpadů

Základním palivem současných jaderných elektráren je mírně obohacený uran. Po určitém období je vyhořelé palivo, obsahující nespotřebovaný uran, transurany a štěpné produkty, z reaktoru přeneseno do skladovacích nádrží, kde probíhá jeho chlazení. Pro hospodaření s vyhořelým palivem existuje několik možností:

- Přepřerování.
- Dočasné skladování (do rozhodnutí o dalším přepřerování či uložení).
- Uložení paliva (po nezbytné úpravě) jako odpadu v úložišti.
- Převod do vlastnictví jiné země.

Bez ohledu na zvolenou koncepci hospodaření s odpady dojde v příštích letech ke zvýšenému hromadění vyhořelého paliva z jaderných reaktorů, jeho objem by měl v roce 2000 dosáhnout cca 300 tisíc tun. Proto je této problematice věnována intenzivní pozornost a to jak vědecké komunity, tak i energetického průmyslu.

Kromě skladování s chlazením vodou jsou vyvíjeny i další postupy, využívající suché skladování s chlazením vzduchem (geologické skladování v pevné hornině, skladování v kobkách nebo betono-

vých kontejnerech). V případě přepracování se vyhořelé palivo louží v HNO_3 , kapalinovou extrakcí se oddělí uran a plutonium (regenerace paliva) a odpady postupují do další fáze zpracování. Odpady z přepracování jaderného paliva se dělí na kapalné (vysoce, středně a nízko aktivní), pevné a plynné. Další zpracování spočívá v přeměně odpadů na stabilnější formu o menším objemu, kterou lze umístit do hermeticky uzamčených kontejnerů a deponovat na finálním úložišti.

Odpady s nízkou a střední aktivitou mohou být zabudovány do matrice z betonu, bitumenu, plastu nebo kovu. Vysoce radioaktivní odpady musí být solidifikovány na pevnou formu s velmi nízkou vyluhovatelností, dobrou mechanickou pevností, tepelnou stabilitou a radiační odolností, aby nedocházelo k úniku radionuklidů do okolí. Všechny procesy solidifikace zahrnují kalcinaci na 700–1200 °C a včlenění kalcinátu do různých matric (sklo, sklokeramika, keramika, syntetické horniny typu Synroc, kovové slitiny, aj.).

Významnými charakteristikami vysoce radioaktivních odpadů jsou vysoký tepelný výkon, vysoká radiotoxicita, vysoké záření β a γ a významná aktivita α . Ze všech způsobů permanentního uložení vysoce radioaktivních odpadů (hlubinné geologické formace, solné formace, jílové horniny, ukládání na mořském dně, ukládání v ledovcích, umístění v kosmu a transmutace na stabilní izotopy) je nejlépe prozkoumáno a nejvíce doporučováno umístění úložišť v hlubinných geologických formacích (granitová nebo bazaltová tělesa).

Jelikož některé složky radioaktivních odpadů (RO) zůstávají aktivní po mnoho tisíc let, musí být brána v úvahu možnost jejich úniku do biosféry. Nejpravděpodobnější mechanismus migrace radionuklidů je porušení integrity kontejneru (korozí, lomem), vyloužení a následný transport k povrchu proudící podzemní vodou (všechna projektovaná úložiště leží pod hladinou podzemních vod). Transport nuklidů může probíhat přírodními cestami (trhliny, zlomy) nebo uměle vybudovanými šachtami a tunely.

Migraci radionuklidů na správně vybudovaném úložišti brání několik technologických bariér a bariéra geologická:

1. Umělá bariéra ve formě matrice solidifikovaného odpadu.
2. Vlastní kontejner (měď, nerezavějící ocel, titan, Ti-slitiny, keramika nebo beton).
3. Vnější schránky.
4. Zásypový materiál.
5. Hornina úložiště.

Primárním posláním zásypového materiálu je zvýšení stability kontejneru. Mezi hlavní požadované vlastnosti zásypových materiálů patří tuhost, plastičnost, velmi nízká propustnost i difuzivita, vysoká bobtnavost, výměnné schopnosti, vysoká sorpční kapacita, vysoká tepelná vodivost, radiační a tepelná stabilita. Těmito vlastnostem se nejvíce blíží sodný bentonit, jehož vlastnosti lze dále zlepšit upěchováním. Zásypový materiál musí být schopen v blízkosti kontejneru snižovat obsah kyslíku v podzemní vodě (při jejím průsaku z okolní horniny) a upravovat její pH na neutrální až mírně alkalickou hodnotu. Snížení obsahu kyslíku lze docílit příměsí práškových kovů (Fe, Al, Cu), grafitu nebo mletého čediče. Pro snížení kyselosti vody je vhodný fosforečnan sodný nebo draselný. Fosfáty mohou upravit i nadměrně alkalické vody na střední hodnotu pH a navíc mají schopnost srážet transurany.

Koncepce úložiště v hlubinných geologických formacích předpokládá, že kontejnery budou umístěny v úložných komorách (studních) na dně horizontálních tunelů a zasypávány materiálem (vysoce čistý Na-bentonit). Tunely a vertikální šachty jsou zasypány neupravenými (nebo jen částečně upravenými) bentonity, resp. jejich směsí s inertními materiály (křemenný písek, mletý čedič).

Významnou vlastností bentonitových zásypů je samohojivost se schopností zacelovat trhliny a zlomy v důsledku bobtnání (Příkryl a Woller, 2002). Velmi jemné trhlinky lze zacelit elektroforetickou injektáží montmorillonitu (při aplikaci této metody se životnost kontejneru prodlužuje).

Mezi úlohy zásypů patří, kromě ochrany kontejneru před účinky podzemních vod, také stabilizace polohy kontejneru v úložném vrtu, sorpce radionuklidů při porušení celistvosti kontejneru a brzdný účinek při jejich migraci. Předností bentonitů kromě uvedených vlastností je též snadná dostupnost a nízká cena. Sodné bentonity mají podstatně nižší propustnost i tepelnou vodivost než Ca-bentonity a navíc se vyznačují požadovanou bobtnavostí, jejich nedostatkem je nižší pevnost, menší odolnost při zvýšených

teplotách v přítomnosti vodní páry. Z hlediska pevnosti je proto vhodné v šachtách a tunelech použít směsi 50 % Na-bentonitu a 50 % písku. Dostatečně silná a hutná vrstva bentonitu vyvolává při saturaci vodou takový bobtnací tlak, že je schopna po dlouhé období odolávat i velmi vysokým tlakům podzemních vod. V málo mineralizovaných podzemních vodách čedičů je výhodné použít jako součást zásypů přírodní zeolity, které zde mají některé přednosti oproti bentonitům. Jejich nedostatkem je křehkost a nižší bobtnavost.

Při vystavení bentonitu účinkům vlhkosti při teplotách nad 250 °C dochází ke ztrátě jeho vlastností potřebných pro zásypový materiál, ke ztrátě bobtnavosti může dojít již při 150 °C. Během saturace zásypu vodou může dojít k jejímu vysychání nebo k destilaci působením rozpadového tepla RO v kontejneru a tím i k nakoncentrování solí, které snižují bobtnavost bentonitu. Hydrotermální přeměnu na illit může ovlivnit i přítomnost F^- ve vodě. Dalším významným činitelem je radiolýza doprovázená vznikem amonných solí. Tyto vyvolávají vznik NH_4 -montmorillonitu a kyseliny vytvářejí H-montmorillonit. Obě formy snižují bobtnavost zásypu. Jisté řešení lze v tomto směru spatřit například v aplikaci směsi 35 % bentonitu a 65 % mletého tufu nebo 10–40 % přírodního bentonitu, 10–40 % bělicí hlínky a 20–80 % písku.

Obecně lze bentonity označit za velmi perspektivní nerostnou surovinu pro příští století, bez níž je otázka ukládání radioaktivních odpadů neřešitelná.

10.4.5 Využití v zemědělství

V této oblasti se bentonity využívají především na zúrodnování písčitéch půd, při výrobě granulovaných krmných směsí (především pro hovězí dobytek) a při kompostování. Pro zemědělství jsou vhodné přírodní vápenaté a sodné bentonity.

Při zúrodnování písčitéch půd hrají montmorillonitické jíly důležitou úlohu při tvorbě sorpčního komplexu, který pomáhá zlepšit nejen vodní, ale i tepelný režim v těchto půdách. Takový půdní sorbent by měl mít vyšší sorpční kapacitu, dobrou přirozenou rozpadavost a dostatečně vysoký obsah montmorillonitové složky (alespoň nad 25 %). Vhodná je příměs $CaCO_3$, $MgCO_3$, organické hmoty, případně klastických zrn bazických hornin. Nevhodnou je přítomnost Fe (Fe^{3+} blokuje přístupnost fosforu pro rostliny), Mn, nadlimitní obsah těžkých kovů, či jiných toxických příměsí.

Bentonity jsou významnou součástí různých substrátů pro pěstování sazenic květin a lesních stromků. Hojně se jich využívá při rekultivaci půd na bývalých výsypkách dolů a pro přípravu suspenzních hnojiv. Pro tyto účely jsou vhodné bentonity s vyšším obsahem montmorillonitové složky, vyšší hodnotou sedimentačního objemu a s dostatečnou bobtnavostí. Pro suspenzní hnojiva jsou požadovány také dobré reologické a koloidní vlastnosti přítomných bentonitů.

10.4.6 Využití ve slévárenství

Podíl spotřeby bentonitů ve slévárenství je značný a v průmyslově vyspělých zemích se pohybuje kolem 30 % z celkového těženého množství. Ve slévárenství se montmorillonity (bentonity) využívají jako:

1. Základní pojivo do syntetických bentonitových směsí na formy.
2. Pomocné pojivo ve vazných směsích s vodním sklem používané pro samotvrdnoucí formy.
3. Korekční přísada hlinitých formovacích směsí.
4. Příklad zvyšující nedostatečnou vaznost jádrových směsí s organickými pojivy.
5. Příklad do vodních nátěrů na sušené formy i jádra.

Hlavní výhodou používání bentonitů jako pasiva při výrobě pískových slévárenských forem je jejich nízká cena, malá energetická náročnost, úspora křemenných písků a v důsledku vícenásobného použití i ekologická nezávadnost odpadů. Pro hodnocení jeho jakosti je zde základním kritériem vaznost směsi, daná její pevností v tlaku za syrova (min. vaznost je 55 kPa, moderní automatické linky vyžadují více než 80 kPa). Těmto požadavkům vyhovují přírodní sodné bentonity (Wyoming, USA) nebo uměle natrifikované bentonity. Natrifikované bentonity se vyznačují vyšší vazností a jsou méně

citlivé na převlhčení směsi, což zvyšuje provozní spolehlivost forem. Použití Na-bentonitu pro tyto účely se datuje od r. 1931 (Velká Británie). Syntetické Na-bentonity snášejí vyšší licí teploty a zaručují delší životnost forem. Sodné bentonity se někdy míchají s vápenatými, aby se docílilo optimálních hodnot pevností za syrova, za sucha a za tepla.

Ve slévárnách se bentonit používá zejména pro přípravu syntetických formovacích směsí pro odlévání odlitků na syrovo na strojních formovnách (93 % křemenného písku, 7 % natrifikovaného bentonitu + dextrin, škrob, sulfidový výluh, uhelná moučka aj.) a k výrobě samotuhnoucí směsi (91 % křemenného písku, 3–3,5 % bentonitu, 5,5–6 % vodního skla a 0–0,4 % NaOH) a směsí výplňových. Pro odlévání litiny, slitin hliníku nebo zinku a pro vytlačování plastů za horka byla navržena směs 45–50 % porézního MgO, skleněných vláken, bentonitu, CaSiO₃ a metanolu.

Pro posouzení vhodnosti bentonitů ke slévárenskému využití jsou prováděny zkoušky požadovaných technologických vlastností bentonitů, z nichž ty hlavní budou stručně charakterizovány v následujících bodech:

1. *Zkouška vaznosti.* Pro testování vaznosti vzorků bentonitů se připraví standardně používaná směs obsahující 100 hmotnostních dílů křemenného písku, 7 dílů bentonitu a 3 díly vody. Směs se promíchá na kulovém mísiči, nejdříve za sucha (ostřívo s bentonitem) po dobu jedné minuty a pak po přidavku vody ještě dalších pět minut. Vhodné bentonity tvoří směs, která je vazná, z níž se zhotoví zkušební válečky. Na těchto jsou prováděny další zkoušky a měřeny hodnoty vaznosti.
2. *Zkouška bobtnavosti* po přidavku Na₂CO₃. Vzorek je upraven (převeden do Na-formy) přidavkem Na₂CO₃ v množství: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 a 9 % Na₂CO₃ na hmotnost bentonitu. U vhodných bentonitů se objem vzorku po 24 hod. hydrataci zvětší nejméně 10x.
3. *Ostatní zkoušky.* Podle příslušných norem je stanovena pevnost ve štěpu, pevnost v zóně kondenzace a otěr. Vhodné bentonity vykazují následující parametry:

Vaznost (kPa)	54 – 80
Pevnost ve štěpu (kPa)	10 – 19
Pevnost v zóně kondenzace	20 – 40
Otěr za 2 min. (%)	1 – 2

10.4.7 Využití ve stavebnictví

Ve stavebnictví se především využívá bobtnavých, tixotropních, hydrofilních, plastifikačních, gelotvorných a tmelících vlastností bentonitu. Při nízkých obsazích bentonitu v suspenzi (pod 1 %) není suspenze již viskózní, ani nemá vlastnosti gelu, avšak vyznačuje se vysokými sorpčními schopnostmi. Používají se přírodní vápenaté a sodné bentonity a uměle natrifikované bentonity. Pro posouzení účinnosti bentonitu pro stavebnictví je nutno znát tokové vlastnosti a pevnost gelu, vodní a filtrační ztráty, hustotu, obsah pevných částic a písku v suspenzi a její pH.

Hlavní aplikační oblasti v tomto odvětví shrneme do následujících bodů, z nichž některé budou v dalším textu podrobněji rozvedeny:

1. *Využití bentonitových suspenzí pro injektáže.* Výhodou bentonitových suspenzí (nebo bentonitových s přísadou cementu) oproti cementovým je jejich lepší vodotěsnost, jemnější zrnitost, bobtnavost (vyplnění porů či trhlin) a odolnost proti agresivním vodám.
2. *Utěsnění objektů při vnitřním průsaku vody.* Přísada bentonitu do vody (cca 1–5 %) způsobí již po krátkém čase utěsnění porů či netěsností v betonu bentonitovými částicemi. Při těsnění přehrad se využívají bentonitová tělesa.
3. *Budování podzemních stěn pomocí bentonitových suspenzí.* Tyto se budují většinou z betonu, či železobetonu a je-li jejich účel pouze těsnící, pak jen z jílu. Požadavky na bentonitovou suspenzi, jsou zvýšená objemová hmotnost, viskozita a tixotropie. Na dosažení příslušné kvality postačí příměs 6–10 % Na-bentonitu do vody.

4. *Využití bentonitových past pro těsnící účely.* Kašovitá a plastická směs bentonitových jílu se používá v podobě homogenních vrstev k těsnění dilatačních spár, zemních hrází, nádrží atd. Tyto vrstvy však vyžadují ochranu před mechanickým poškozením.
5. *Využití bentonitů jako přísady do betonu a cementové malty.* Z hlediska pevnosti, objemové stálosti a vodotěsnosti betonu má příměs bentonitu pozitivní účinek. Ukázalo se, že příměs 0,75–2,0 % Ca-formy bentonitu je z hlediska uvedených vlastností optimální.
6. *Bentonit jako přísada do vsázky pro výpal cementu.* Bentonit, jako přísada do surové moučky, zajišťuje nejen lepší počáteční soudržnost granulí, ale brání je během výpalu proti rozpadu tím, že pomáhá vytvářet jejich optimální pórovitost a umožňuje tak lepší odvod vodních par.
7. *Bentonit jako složka nových stavebních materiálů.* Intenzivní vývoj v oblasti nových stavebních materiálů ukázal, že i zde má montmorillonit (bentonit) svoje nezastupitelné místo. Jako příklady lze zmínit bezasbestové vláknito-cementové stavební materiály, stavební materiály vyrobené z odpadních materiálů a popílků, ohnivzdorné stavební příčky a desky, lehčené betony a další betonové stavební hmoty, barevné omítky a malty s bentonitovou přísadou a umělý dekorační kámen.

Potřeba bentonitů při tmelení a vytváření nepropustných vrstev v půdě se neustále zvyšuje v souvislosti s požadavky na budování skládek odpadů, zajištěných proti únikům polutantů do půd a podzemních vod. Aplikace bentonitů pro vytváření nepropustných vrstev se uplatňuje též při stavbě kalových rybníků, vodních nádrží, přehrad, kanálů a příkopů. V závislosti na propustnosti půdy se za sucha přidává 10–20 kg bentonitu na 1 m², po mechanickém vmíchání do půdy se terén upěchuje, pokryje se cca 10 cm vrstvou půdy a opět upěchuje. Takto upravené místo se opatrně zvlhčí vodou a po nabobtnání přítomného bentonitu je ošetřená plocha vodotěsná. Použití syntetických polymerů jako náhrady nemůže aplikaci bentonitů v této sféře spotřeby ohrozit, protože polymery jsou drahé a mají horší těsnící schopnosti. V Německu byla pro izolaci výsypek, skládek a úložišť odpadů vyvinuta směs složená z 10–60 % vápenatého bentonitu, 36–81 % slévarenského písku, 2–4,5 % portlandského cementu a 2–4,5 % kyseliny křemičité.

Bentonitové injektáže (bentonit + cement, bentonit + vodní sklo) slouží k cementaci nebo konsolidaci zeminy a půd, k zatmělení trhlin a rozsedlin při stavebních pracích apod. Obdobně se používají různé suspenze bentonitu nebo směsi bentonitu a dalších složek, k tamponáži pórovitých hornin v okolí objektů ohrožujících životní prostředí úniky ropy a ropných produktů. Modifikátorem bentonito-cementových suspenzí je směs Na₂CO₃ a Na₂HPO₄ (1:1), která aktivuje částice bentonitu, snižuje viskozitu suspenze, urychluje tuhnutí a zvyšuje pevnost konstrukcí.

Při hloubení dlouhých, hlubokých a úzkých zářezů se používají diafragmové stěny z bentonitu, přičemž se využívá tixotropních vlastností suspenzí 3–10 % Na-bentonitu ve vodě. Uvedené stěny jsou vysoce vodotěsné a velmi účinně sorbují kationty Cs⁺, Sr²⁺ a Co²⁺, mohou tedy být s úspěchem využity i pro vytváření ochranných bariér proti úniku analogických radionuklidů z okolí jaderných elektráren, závodů na přepracování vyhořelého jaderného paliva a úložiště radioaktivních odpadů.

Bezasbestové vláknito-cementové stavební materiály se vyrábějí ze směsi 30–90 % portlandského cementu, 0,5–20 % organických nebo anorganických vláken, 0,5–15 % modifikovaného plniva, 35 % silikátových aditiv (perlit, bentonit) a z příměsí koagulačních a odpěňovacích činidel. Modifikované plnivo obsahuje 5–60 % celulózových vláken, 5–60 % vláken rostlinného původu, 10–75 % kaolínu, 10–50 % CaCO₃, 5 % síranu hlinitého a 5 % syntetických pryskyřic.

Nový typ stavebních materiálů s významným podílem bentonitu byl nedávno vyvinut v Japonsku. Skládá se z popele po kalcinaci kalů z výroby papíru (70–80 %) a bentonitového jílu jako pojiva (20–30 %). Po vytvarování materiálu se provádí jeho výpal.

Bentonity se používají také při výrobě stavebních tepelně izolačních materiálů. Jako příklad lze uvést materiál, obsahující 30 % Al-silikátu a Mg-silikátu, 50 % minerálních vláken, 5 % polyetylenlykolu, 5 % bentonitu a 10 % perlitu. Izolace tepelných výměníků z tohoto materiálu o tloušťce 3,5 cm zajišťují na povrchu teplotu kolem 34 °C.

Při výrobě barevných omítek lze využít přírodních nebo aktivovaných bentonitů či bělčích hlinek. Směs obsahuje 1–15 % uvedených jílových složek. Použití bentonitu společně s vermikulitem, perlitem, polyfosfáty a lignosulfáty jako přísad do betonu a malty uvádí Atdjian (1991). Malta s obsahem

portlandského cementu, písku, vápence, diatomitu a bobtnavého bentonitu je předmětem patentového krytí (Alexander a Bertane, 1990).

10.4.8 Využití v inženýrské geologii a geologickém průzkumu

Koloidní a reologické vlastnosti bentonitových suspenzí se význačným způsobem uplatňují v inženýrské geologii a geologickém průzkumu jako vrtné suspenze a těsnící či tamponážní materiály. O těsnících suspenzích byla již zmínka v předchozí části. Patrně nejrozšířenější aplikací v této oblasti je však využití bentonitu pro přípravu vrtných výplachů. Vrtný výplach zajišťuje ochlazování a mazání vrtací korunky a současně vynáší na povrch úlomky horniny. Požadavky na používaný bentonit jsou v tomto směru následující:

- Nízká viskozita, která ovlivňuje čerpatelnost suspenze v cirkulačním systému vrtu.
- Dostatečně vysoká tixotropie.
- Vysoký stupeň dispergace bentonitových částic, schopných na sebe vázat maximální množství vody.
- Schopnost bentonitu v suspenzi vytvářet na stěně vrtu nepropustnou, elastickou a tenkou vrstvičku, která zamezuje pronikání vody.
- Hodnota pH bentonitové suspenze by měla být nad 7, aby se zabránilo korozivnímu účinku suspenze.

V závislosti na geologických a fyzikálních podmínkách v oblasti vrtů se do vrtných výplachů mohou přidávat, kromě bentonitu, ještě jiné minerální a chemické přísady, které dodávají vrtné kapaliny požadované vlastnosti. Vrtné výplachy lze potom podle použitých zahušťovadel a dispergačních činidel rozdělit do různých kategorií. Mezi minerální přísady, které jsou používány ve větším množství, patří kromě bentonitu i palygorskit či sepiolit, které se spontánně dispergují ve vodě za vzniku koloidních suspenzí, které se při nižších koncentracích chovají jako tixotropní gely. Hlavní úlohou těchto složek je zvýšení viskozity výplachu a vytvoření tenké nepropustné vrstvy na stěnách vrtu, zabraňující úniku vrtné kapaliny do okolí nebo naopak pronikání solí při navrtávání solných formací. To má význam pro udržení tixotropních vlastností výplachu, protože vysoký obsah solí snižuje viskozitu suspenzí bentonitu a vede k jeho usazování. Flokulaci bentonitu lze v takovém případě zabránit přísadou dispergátorů.

Na rozdíl od bentonitu palygorskit a sepiolit neflokulují ani při vysokých obsazích solí v suspenzi. Obě látky jsou schopny zvyšovat viskozitu výplachu při libovolné koncentraci solí, pokud byly aplikovány v suchém stavu. Předností bentonitu je, že vzhledem k morfologii částic lépe vytváří nepropustnou vrstvu na stěnách vrtu než jehlicovité částice palygorskity. Organicky modifikované montmorillonity (bentonity) jsou dobrým želatinačním činidlem.

Pro vrtné výplachy jsou tedy použitelné všechny druhy bentonitů (včetně organicky modifikovaných), kromě aktivovaných H-bentonitů.

10.4.9 Využití při výrobě keramických materiálů

V keramickém průmyslu se bentonity používají jako přísada ke zvyšování plastičnosti a pevnosti za syrova u keramických výrobků. Poměrně dávno je známo příznivé uplatnění přísady bentonitů do všech druhů pracovních hmot (cihlářství, žáruvzdorná keramika, fajans atd.). Největší význam má jeho použití při výrobě porcelánu a speciální keramiky. Hlavním kritériem použitelnosti je vypalovací barva při oxidačním výpalu při 1000 °C, chemické složení a ztráta žháním. Bentonity musí též obsahovat co nejnižší obsah nerozplavitelných příměsí. Používají se především Na-bentonity, ale i Ca-bentonity (přírodní i uměle natrifikované). Příklady některých speciálních a novějších aplikací uvedeme v následujících bodech:

1. Výroba keramických filtrů z porézní keramiky. Vsázka obsahuje 74–76 % pyroxenového odpadu, 20–22 % bentonitu a 4–5 % datolitu. Přídavek bentonitu působí jako pojivo a zvyšuje pevnost v ohybu u výrobku. Datolit podporuje rychlé tavení bentonitu.

2. Výroba polovodičové keramiky pro zapalovací svíčky automobilů. Hmota, používaná k výrobě této keramiky se obvykle skládá ze 40–80 % SiC, 5–40 % bentonitu, Al_2O_3 , BeO, ZrO_2 , MgO a SiO_2 , 0–40 % taveniny karbonátů Ca, Ba a Sr, a silikátů a 5–40 % TiO_2 , BaTiO_3 a LaB_6 .
3. Keramické dlaždice pro podlahy, vyráběné ze směsi drti sodnovápenatého skla, jílu a bentonitu (jako přísady do 10 %).
4. Výroba keramických dlaždic nepropouštějících vodu z jílu obsahujících glaukonit, illit a montmorillonit s příměsí keramických vláken, expandovaných jílu, škrobu a Al_2O_3 . Póry surové hmoty se po výpalu uzavřou působením plynů, uvolněných při exotermním procesu. Ve vsázce vzniká mullit nebo mullit a korund v závislosti na obsahu Al_2O_3 .
5. Bentonit jako přísada do speciálních emailů a glazur.
6. Výroba keramických nátěrů na desky výměníků kotlů, kde bentonit tvoří jednu z podstatných přísad (5–20 %)

10.4.10 Využití ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu

Značný stupeň disperzity, hydrofilnost a další důležité vlastnosti především alkalických bentonitů umožnily, aby bentonit zaujal již poměrně dávno významné místo také ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu. Používají se především přírodní a natrifikované formy bentonitu. Jejich využití lze hrubě rozdělit na dvě skupiny:

1. *Bentonity jako lékotvorné látky.* V tomto případě se jedná o léčivé masti ze speciálních druhů bentonitů s přísadami, sorbenty, ochranné prostředky pokožky proti dráždivým látkám.
2. *Bentonity jako pomocné látky při výrobě léčiv.* Zde se jedná především o emulgenty a stabilizátory pro přípravu mastí, pilulek a past. Do této skupiny spadá také využití bentonitů při úpravě penicilinových fermentovaných pūd.

Pro výrobu kosmetických přípravků a léčiv jsou vhodné přírodní vápenaté a sodné bentonity a uměle natrifikované bentonity. Jde například o použití bentonitu jako stabilizátoru v přípravcích proti pocení, jako přísadu při výrobě toaletního mýdla, jako přísadu pro činidla k ošetření pokožky po aplikaci depilátorů. K rozrušení koloidního filmu proteinů, tuků a mýdel na pokožce je vhodná bentonitová suspenze, která koloidní gely vysráží a sraženina se nasorbuje na částice bentonitu.

10.4.11 Využití při výrobě plastů a gumy

Bentonit se v omezené míře používá jako plnivo do polyuretanu, dále do polyamidových, polypropylenových a polyesterových vláken pro výrobu textilií a do močovino-formaldehydových pryskyřic (ve směsi s dřevitou moučkou). Polyamidové kompozity plněné povrchově upraveným montmorillonitem (pomocí kyseliny aminododekanové) mají dobré mechanické vlastnosti i tepelnou odolnost. K výrobě plastů s dobrými mechanickými vlastnostmi se používá jako plnidlo směs bentonitu a slídy nebo bentonitu a sklokeramických částic.

Příměs bentonitu k epoxidovým pryskyřicím zvyšuje jejich skladovací stabilitu. Byl také vyvinut postup výroby montmorillonitických jílu s obsahem pyrolytického uhlíku nebo nitridu bóru, vhodných jako vyztužovací plnivo do plastů.

Velmi jemně mletý bentonit byl zkoušen jako plnivo do gumy pro výrobu automobilových pneumatik. Podle některých výzkumů vykazuje bentonit lepší vlastnosti než běžně používaný oxid křemičitý. Bentonit má příznivý vliv na viskozitu gumy a rychlost její vulkanizace. Bylo také navrženo použití bentonitu při výrobě kompozitu na bázi syntetické gumy, vhodného pro akustickou izolaci motorů, traktorů a nákladních automobilů.

10.4.12 Přehled ložisek smektitů (bentonitů)

Z hlediska technologického využití i přírodního výskytu patří mezi nejvýznamnější minerály skupiny smektitů bezesporu montmorillonit a ty minerály, které patří do řady montmorillonit-beidelit.

Ostatní minerály této skupiny jsou poměrně vzácné. Jak již bylo řečeno v úvodu této kapitoly, je bentonit (a jeho přelavením vzniklý montmorillonitový jíl) hlavní užitkovou horninou, která obsahuje významný podíl minerálů skupiny smektitů. Možnosti vzniku ložisek smektitů lze stručně shrnout do následujících bodů:

1. Zjílovění efuziv, zvláště dacitů, rhyolitů a jejich tufů na místě v alkalickém mořském nebo jezerním prostředí. Jde především o podmínky, v nichž dochází k rozkladu vulkanického skla a uvolňování alkálií do prostředí zahřátého mj. působením teplého popela, napadaného do mělkých vodních nádrží. Mezi důkazy tohoto procesu patří relikty vulkanitů v bentonitech, střípky vulkanického skla nahrazené smektitem a chemické složení bentonitu (včetně obsahu vzácných zemin), které odpovídá matečnému vulkanitu.
2. Dlouhodobé diagenetické působení podzemní vody na hluboko uložené polohy sopečného tufu, kdy uvolněný SiO_2 může silicifikovat podloží vzniklého bentonitu.
3. Povrchové zvětrávání poloh tufů a tufitů nebo biotitem bohatých eluvií vyvěřelin a metamorfitů, na velkých plochách.
4. Přelavení bentonitů za vzniku montmorillonitových jílu.
5. Hydrotermální vznik v hloubce nebo v alkalickém jezeře s horkými prameny (bohatými na Mg^{2+} , Li^+ , F^-), vyvěrajícími na dně, pokrytém např. travertinem hydrotermálního původu (mezi tento typ lze např. zařadit ložisko hektoritu u Hectoru, Kalifornie, kde hektorit vzniká ze zeolitu a ten z tufu).

Ve všech uvedených případech je vznik montmorillonitu vázán na alkalické prostředí, pomalé vyluhování tufu, ale také na přítomnost Mg^{2+} . Rychlé vyluhování matečné horniny vede nakonec ke vzniku kaolinitu. Vyšší koncentrace K je završena obvykle vznikem illitu, či smíšených struktur illitu a montmorillonitu. Hluboké pohřbení montmorillonitických hornin (více než 4 km) vede ke vzniku illitu nebo chloritů. Většina ložisek bentonitu je pojurská.

Bentonit se těží většinou povrchovým způsobem nakladačem s čelní lžící. Mocnost skrývky se pohybuje v metrech až přes deset metrů. Pod zemí se těží bentonit např. v New Discovery u Beatty (Nevada) a v Combe Hay District (UK). Vytěžený bentonit se suší při teplotě max. 80 °C, mele, případně aktivuje a dopravuje v obalech z plastů.

Výhled potřeby bentonitů v budoucnu závisí především na tom, zda jej bude možno nahradit jinou surovinou a pochopitelně na ceně za níž jej bude možno získat. Například při průzkumném vrtání není (a patrně v nejbližší budoucnosti nebude) za bentonit lepší a levnější náhrada. Vzhledem k rostoucímu počtu aplikací jak přírodního, tak modifikovaného bentonitu lze předpokládat, že jeho spotřeba bude v budoucnu spíše stoupat. Cena bentonitu je výrazně závislá na způsobu dopravy této suroviny. Vyrůstající rozdíl mezi cenou lodní a železniční dopravy (ve prospěch lodní) vede k prospekci nových ložisek na pobřeží, zvláště v blízkosti přístavů.

Ložiska bentonitu v České republice jsou v Českém středohoří a Doupovských horách. V Českém středohoří je produktivní oblast s ložisky již zčásti vytěženými (ložisko u Braňan, na Černém vrchu a u Střimic). Ložiska jsou vázána na čediče na jižním a východním okraji severočeské hnědouhelné pánve v nadloží křídových jílu a slínů. Při povrchu je zelený slévárenský bentonit, obsahující montmorillonit s příměsí kaolinitu a drobného křemene. V jeho podloží následuje šedozelený bentonit s vtroušeninami karbonátů, vhodný pro vysoušení, a na bázi ložiska je modrý bentonit používaný pro výrobu bělicí hlinky. Celková mocnost bentonitu je 20–30 m.

Na východním okraji Doupovských hor jsou ložiska miocénních bentonitizovaných čedičových tufů a tufitů o mocnosti 50–90 m, a to v prostoru Blov-Krásný Dvoreček-Vlkáň (20–30 m Ca,Mg-bentonitu s výměnnou kapacitou 0,45–0,55 mol.kg⁻¹) a Blšany-Letov (aktivovatelný bentonit). Na západním okraji Doupovských hor je ložisko natrifikovatelného bentonitu ve vulkanogenně sedimentární výplni sokolovské pánve (Velký Rybník u Hroznětína s průměrnou výměnnou kapacitou 0,50 mol.kg⁻¹).

Miocénní bentonity, vzniklé z rhyolitových pyroklastik, ve Východoslovenské pánvi se vyskytují u Fintic u Prešova (průměrná výměnná kapacita 0,50 mol.kg⁻¹), u Nižného Hrabovce – Poši (v nadloží ložiska zeolitu), u Lastovců (bentonit obsahuje cristobalit a klinoptilolit, výměnná kapacita 0,40–0,48 mol.kg⁻¹) a u Kuzmic (bentonit je podobný, jako u předchozího ložiska).

V Kremnických horách se od roku 1969 těží významné ložisko bentonitizovaného pemzového rhyolitového tufu Stará Kremnička – Jelšový potok, o mocnosti 20–25 m s relikty limnokvarcitu v nadloží. Surovina obsahuje ve frakci pod 0,02 mm až 90 % Ca,Mg-montmorillonitu, který je vhodný pro výrobu bělicí hlinky, po natrifikaci pro stabilizaci vína, pro krmné směsi, farmaceutický průmysl a pro slévárenství (pevnost za syrova 100 kPa).

Mezi ložiska v Evropě mají největší význam ložiska bentonitu na ostrově Milos v Egejském moři (Řecko). Vznikl z rhyolitových a dacitových pyroklastik, mocných několik desítek metrů, s vložkami pliocenních a recentních vápenců, působením mořské i dešťové vody s pozdějším ovlivněním minerálního složení hydrotermálními roztoky. Převládá Ca-montmorillonit s příměsí křemene, živců, slídy a kaolinitu. Bentonit je zde překryt kaolínem.

Většina italských ložisek leží na Sardinii a bílý bentonit se těží na sz. ostrova. Obsahuje cca 90 % montmorillonitu a vznikl hydrotermální přeměnou trachytu a jeho tufu v neogénu. Další ložiska jsou u Giby, Cagliari a Uri.

Ca-bentonit těžený u Madridu a Almerie ve Španělsku vznikl hydrotermální proměnou rhyolitu a andezitů.

V Anglii je bentonit různé kvality. Mezi známější patří ložisko u Redhillu v hrabství Surrey u Londýna (Ca-montmorillonit), kde se těží přes 7 m mocná poloha bělicí hlinky. Další ložiska jsou u Woburnu v Bedfordshiru a u Baulkingu v Oxfordshiru.

Také v Německu se těží oligocenní Ca-montmorillonit aktivovatelný Na^+ u Moosburgu, Mainburgu a Landshutu v Bavorsku.

Ve Francii se těží jediné malé ložisko u La Buisson v Dordogni.

Na Ukrajině se u Čerkas těží 1,5–8 m mocná poloha bentonitu miocenního stáří a 2 m mocná poloha attapulgitu. Další dvě ložiska bentonitů se těží na Krymu u Kurceva a na Zakarpatské Ukrajině (ložisko Pyžev). Z ostatních zemí bývalého SSSR se bentonit těží v Azerbajdžanu (Chalair), Kazachstanu, Gruzii (Gumbri, Askani), Turkestanu (Oglanly) a Uzbekistanu (Azkamar).

Na prvním místě ve světové těžbě bentonitu je USA, kde ložiska této suroviny vystupují především ve svrchnokřídových a terciálních vrstvách. Vysoce bobtnavé bentonity se těží ve Wyomingu a Montaně, nízko bobtnavé v Mississippi, Texasu, Kalifornii, Coloradu a na Floridě. Současná těžba je na úrovni asi 70 % těžby v letech osmdesátých. Hlavním důvodem poklesu těžby je omezení vrtného průřezu na ropu a pokles výroby železa z peletizované drobnozrnné rudy. Mocnost poloh bentonitů v USA často přesahuje 3 m a jejich rozloha je několik čtverečních kilometrů. S nadložím je bentonit spojen pozvolným přechodem, styk s podložím je ostrý, často doprovázený prokřemeněním.

V severní části Black Hills, na pomezí Wyomingu a Jižní Dakoty, jsou nejdéle těžená ložiska Na-bentonitu na světě. Mají mocnost od 1 do 10 m. Nejznámější je Clay Spur. Bentonit obsahuje přes 80 % montmorillonitu, křemen, živce a akcesorické minerály (cristobalit, sádrovec, slída). Vznikl z popela alkalického rhyolitu z erupcí sopek ve Skalisticích horách v křídě. Podobná 4 až 10 m mocná poloha se lomově těží u Belle Fourche (Jižní Dakota).

Trioktaedrický Mg,Li-smektit (hektorit), jehož název byl odvozen podle lokality Hector v okrese San Bernardino v Kalifornii, vznikl v alkalickém jezeře z vulkanického tufu, vázaného na hydrotermální travertin. V Nevadě v Amargosa Valley se těží pleistocenní Na,Ca-bentonit se saponitem a hektoritem o mocnosti 1 m s obsahem 0,1 % Li_2O a 1,5 % F^- . Samostatná saponitová poloha, mocná 5–7 m s příměsí jílu, kalcitu a dolomitu s ččkami sepiolitu, zde vznikla působením hydrotermálních roztoků na sopečné tufy. Podobný bentonit jako v Amargosa Valley se také těží u Las Vegas, Ash Meadows a Beatty (zde je těžen podzemním způsobem).

V Arizoně tvoří Ca-bentonit čocky a výplně řečiště vodních toků o mocnosti 1 až 2 m. Vznikl z latitového tufu. Bentonit je těžen také ve státech Missouri, Illinois a Tennessee (jíl paleocenní formace těžený v Porters Creek o mocnosti 5–22 m, obsahující Ca-montmorillonit s příměsí illitu, kaolinitu, chloritu, attapulgitu a křemene). Ve formaci Porters Creek na jihu střední části USA se také vyskytuje přírodní bělicí hlinka. Tato obsahuje Ca,Mg-smektit s příměsí cristobalitu, kaolinitu, illitu a akcesorický halloysit s klinoptilolitem. Další ložiska bentonitu jsou ve státě Mississippi (svrchnokřídový bentonit o mocnosti až 5 m) a v Texasu (například v okrese Gonzales je těžen Ca-montmorillonit používaný pro úpravu rheologických vlastností keramických hmot).

V Kanadě se svrchnokřídový bentonit těží u Rosalind, 100 km jv. od Edmontonu (mocnost 2,5 až 3,5 m), u Truax v jv. Saskatchewanu (2 až 3 polohy 0,7 m mocné) a v Pembine Mts. v Manitobě (11 poloh bentonitu, z nichž 6 se těží; zdroj matečného vulkanického popela je v Elkhorn Mts. v Montaně).

V Mexiku jsou ložiska bentonitu třetihorního stáří v mořských sedimentech. Příkladem může být ložisko Ca-bentonitu v Tlaxcale a Morelo v Hidalgo, Na-bentonitu v provincii Durango.

V Jižní Americe jsou bentonity známy z Brazílie (státy Pariba, Sao Paulo a Bahia), Peru (provincie Piseo, Paita, Canete, Contralmirante Villar) a Chile (ložisko Arica).

V Asii je důležitým producentem bentonitu Japonsko. Tak zvaný „kyselý jíl“ je bentonit, který má pH 5-6, vysoký poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a menší schopnost výměny kationtů. Obsahuje kromě montmorillonitu také alofán, cristobalit a zeolity. Vznikl zvětráváním terciérního vulkanického popela v prefekturách Yamagata a Niigata. Lze jej aktivovat kyselinami a pak se používá k filtrování olejů a tuků, při rafinaci ropy. Vedlejším produktem aktivace je mimořádně jemnozrnný SiO_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, a sádrovec. Bobtnavý Na-montmorillonit se těží na ostrově Honšu v prefekturách Yamagata, Niigata a Gunma. Vznikal v mořském prostředí přeměnou rhyolitového popela a diagenézí výsledného sedimentu, nebo hydrotermálně. Bentonit 1–2 m mocný na ložisku Oe v prefektuře Yamagata vznikl ze zeolitu a ten z popela v moři. Další ložiska jsou v Kanto, Teikoku a Annaka.

Čína těží Na- i Ca-bentonity jurského, křídového a třetihorního stáří, které vznikly v různých prostředích: v jezerních sedimentech (ložisko Hei-Shen a Linan), v mořských tufitických sedimentech (Xuanhua) a v reziduálních ložiskách zvětrávacího původu (Shuang-Yang). Vyrábí se zde kyselinově aktivovaný bentonit, Na-bentonit i organobentonity. Největší ložisko Hei-Shen v provincii Liaoning (jáma 900 x 350 m, hloubka 32 m, mocnost bentonitu až několik desítek metrů) vzniklo hydrotermální přeměnou polohy obsidianu a tufu, uložených mezi andezitem v podloží a rhyolitem v nadloží. Pod zemí se dobývá Na- a Ca-bentonit svrchnojurského stáří na ložisku Linan v provincii Zhijang, ze dvou poloh 1,7 až 5,2 m mocných (šest dalších méně mocných poloh se netěží).

Ložiska bentonitu jsou známa též z Indie (státy Gujarat a Rajasthan). O ložisku Akli v okrese Barmer se předpokládá, že vzniklo přeplavením a usazením zvětralin předkambrických biotitických vyvřelin a metamorfitů.

Stáří australských ložisek se pohybuje od permu a svrchní jury (N. Jižní Wales, ložisko Ca-bentonitu Cressfield) po pliocén. Na-bentonit se těží u Gurulmundi v Queenslandu.

10.5 Vermikulity

10.5.1 Využití vermikulitů

Použití vermikulitu vychází především z toho, že je schopen při zahřátí na teplotu 700 °C až 900 °C silně expandovat a zvyšovat tak svůj objem až dvacetinásobně. Přitom objemová váha suroviny klesne ze 640 až 960 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ na 56 až 192 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Expandovaný vermikulit je lehký, dobře izoluje tepelně i zvukově, je chemicky inertní, nedráždivý, bez zápachu, nezvětrává a je žáruvzdorný. To jej předurčuje k tomu, aby byl používán jako lehčené plnivo stavebních hmot, obkládacích izolačních desek a volně sypané izolace. Vermikulit je využíván ve směsi s portlandským a hlinitanovým cementem k izolaci parního potrubí, pecí, boilerů apod. Je součástí žáruvzdorných hmot (slinuje při 1260 °C, taje při 1315 °C), žárobetonů a pěchovacích hmot. Jedna kanadská ocelářská společnost převáží žhavé ingoty izolované vermikulitem k dalšímu zpracování na vzdálenost 180 km se ztrátou pouze 9 % tepla. Vermikulit nahradil azbest v brzdových obloženích s pryskyřičným pojivem a v obložení spojkových kotoučů. Zprohýbaná částice Mg-vermikulitu, společně s částicemi kovů a zirkonu v automobilovém brzdovém obložení je zobrazena na fotografii nábrusu tohoto obložení (obr. 10.2.), která byla pořízena elektronovou mikroskopií.

Vermikulit může být též využit k absorpci průmyslových hnojiv, a může být nosičem herbicidů a insekticidů, což umožňuje jejich transport v podobě suspenzí. Směs vermikulitu, rašeliny a živin

umožňuje hydroponické pěstování rostlin. Neexpandovaný vermikulit v bytových přepážkách snižuje nebezpečí požáru. Vermikulit se také používá k zachycování radioaktivního a toxického odpadu.

Budoucnost využití vermikulitu je závislá na schopnosti odolat konkurenci levnějšího perlitu v izolačních hmotách, ve stavebnictví též na konkurenci polystyrenu, v energetice na rozšíření použití expandovaného vermikulitu se šupinkami, které jsou ošetřeny hořčičnými sloučeninami, což dovoluje odstraňování síry a dusíku z kouřových plynů. Rozhodující bude používání vermikulitu v chemické katalýze, při čištění vody, při nakládání s toxickými a nukleárními odpady.



Obr. 10.2. SEM fotografie nábrusu automobilového brzdového obložení s částicemi Mg-vermikulitu, zirkonu a kovů. Zprohýbaná částice Mg-vermikulitu, obklopující úlomek zirkonu (ozn. Zr, Si), je označena prvky Mg, Si, Al, O, které byly zjištěny bodovou chemickou analýzou na elektronovém mikroskopu.

10.5.2 Přehled ložisek vermikulitů

Jak již bylo řečeno, vermikulit vzniká nejčastěji zvětváním biotitu a flogopitu, ale lze se s ním setkat také v alteračních lemech serpentinitových těles, podél mylonitových pásem do hloubky až 100 m (hlouběji se objevují nepřeměněné původní minerály), nebo při hydrotermální přeměně (do 350 °C) pyroxenitu, peridotitu, dunitu, amfibolitu a karbonátických hornin, při styku s intruzemi žul a s tělesy pegmatitu. Proměnou biotitu ve vermikulit se objem částic zvětšuje o 10–40 %. Vzhledem k litostatickému tlaku nemůže tato proměna probíhat v hloubce větší než 300 m.

Vermikulit se těží povrchoвым způsobem za použití běžných mechanismů, drtí se, suší, třídí podle velikosti částic proudem vzduchu, elektrostaticky nebo magneticky, případně na mokré cestě flotací, nebo se separuje v těžkých kapalinách, za pomoci sazeček, spirál a vibračního stolu, s následným odstraněním vody a sušením v rotační peci. Obvykle je používána následující optimální velikost částic různých vsázek na expandaci: 6,7–1,7 mm; 3,4–1,2 mm; 2,4–0,6 mm; 0,8–0,2 mm, pod 0,3 mm. Expandace na 8mi až 10ti násobek velikostně omezeného separovaného vermikulitu nastává během několika málo vteřin, kdy částice procházejí pásmem o teplotě 900 °C v horní části vertikální pece.

Jihoafriká ložiska produkují téměř 50 % světové těžby vermikulitu. Ložisko Palabora je největší světový producent vermikulitu, jenž zde vznikl společně s apatitem, serpentinem a flogopitem působením hydrotermálních roztoků na pyroxenity a karbonatity při jejich styku s pegmatitovými žilami. V USA se těží ložisko Libby (Montana), tvořené čočkami až s 95 % vermikulitu o mocnosti 7–30 m a o délce 300 m. Vzniklo nízkoteplotní hydrotermální přeměnou biotitu v pyroxenické intruzi jur-

ského stáří do hloubky 300 m. Na ložisku v Blue Ridge Mts. (Sev. Karolina) vznikl vermikulit podél serpentinizovaného kontaktu dunitu a pyroxenitu s krystalickými břidlicemi a pegmatity. V Jižní Karolině (ložisko Enoree) vznikl vermikulit na mnoha místech zvětráváním biotitu, jenž tvoří čočky v pyroxenitu na jeho styku s biotitickými rulami a svory. Nepřeměněný biotit se objevuje od hloubky 27 m.

V Rusku se vermikulit těží na poloostrově Kola (ložiska Kovdorsk, Afrikanda, Vuori, Yani, Lesna, Varake, Gremjacha, Vyrmes, Salanlotvinskoje). Tato ložiska vznikla zvětráváním flogopitu jako součásti alkalických ultrabazik a bazik. Vermikulit se dále těží v Japonsku, Brazílii, Zimbabwe, Austrálii, Číně, Egyptě, Indii a Kenyi.

V České republice byl předmětem průzkumu výskyt smíšených struktur vermikulitu a biotitu (označovaných někdy jako hydrobiotit) poblíž Dubiny u Zruče nad Sázavou (do 2 až 8 m zvětralé biotitické ruly a migmatity). Zmíněné smíšené struktury vermikulitu a biotitu však mají pochopitelně podstatně nižší expandabilitu nežli samotný vermikulit. Dalšími lokalitami, na nichž byl prováděn průzkum, je Kosov u Jihlavy (do 5 metrů zvětralý biotitovec v biotitickém syenitu; při 600 °C zvětšuje objem 3x až 4x), a Drahonín u Tišnova (hydrobiotit a vermikulit lemuje desilikovaný kontakt pegmatitu s hadcem).

10.6 Palygorskit a sepiolit

10.6.1 Využití sepiolitu a palygorskitu

Jehličkové krystalky palygorskitu (attapulgitu) dlouhé 1 μm a silné 0,01 μm vytvářejí ve vodě nepravidelnou mřížku, jež v sobě váže vodu, zahušťuje a udržuje v suspenzi pevné látky. Má tixotropní vlastnosti, tj. otřesy se voda uvolní a původní pevná hornina začne téci. Sepiolit (někdy označovaný jako mořská pěna) se ve vodě chová podobně. Zvyšuje viskozitu kapaliny, jejíž rheologické vlastnosti lze ovlivňovat koncentrací sepiolitu v suspenzi, protřepáváním (mícháním) a regulací pH (Singer a Galan, 1984).

Ve vrtných výplachových kapalinách mají palygorskit a sepiolit stejnou funkci jako smektit či bentonit. Palygorskit má v mořské vodě lepší vlastnosti než ostatní minerální složky výplachu, jež ve slaném prostředí ztrácejí viskozitu. Sepiolit je stabilní ve výplachu za vyšších teplot ve velmi hlubokých vrtech. Jako složka barev vystupuje palygorskit jako činitel pozitivně ovlivňující suspenzi látek, brání jejich usazování při skladování, zvyšuje viskozitu a dává barvám dobré krycí vlastnosti. Sepiolit je součástí kapalných detergentů, mýdel, barev pro tisk při metodě flexografie, kosmetiky a autokosmetiky, pasty na zuby a katalyzátorů.

Vynikající sorpční vlastnosti palygorskitu a sepiolitu vyplývají především z jejich pórovité struktury. Poměrně velký povrch se sorpčními centry a vysoká úroveň výměnné kapacity 50–100 meq/100 g (hodnoty ležící mezi bentonitem a kaolinitem), kterou lze dále vhodně upravovat, jsou faktory, výhodné pro využití obou minerálů při technologických procesech. Jde například o jejich využití při přípravě hrnčířských hmot, průmyslových hnojiv a pesticidů. Zmíněné sorpční vlastnosti jsou vhodné i při využití těchto minerálů jako součástí podestýlky domácích zvířat. Palygorskit se používá k odbarvování mazadel a minerálních i rostlinných tuků, odstraňování zápachů a vlhkosti, upravování pH různých olejů a jako přísada při výrobě speciálních papírů. Sepiolit je součástí cigaretových filtrů. Oba minerály jsou tmelem granulí pro krmení domácích zvířat, zlepšují u nich též využití živin, zlepšují kvalitu půdy a zlepšují peletizaci rud. Kusový sepiolit z Eski Šehiru v Turecku byl používán na výrobu dýmek, jež nabývaly hnědé barvy pronikáním látek z tabáku (viz Jan Neruda: Jak si pan Vorel nakouřil pěnovku, z Povídek malostranských). Z kusového sepiolitu lze též vyřezávat sošky. Palygorskit (attapulgit) a sepiolit, stejně jako Ca-montmorillonit jsou někdy označovány jako valchářské nebo bělicí hlinky (fuller's earth). Používaly se k odstraňování mastnoty z vlny.

10.6.2 Přehled světových ložisek

Ložiska palygorskitu a sepiolitu vznikala většinou exogenními procesy v alkalickém prostředí na zemském povrchu v období pliocén-pleistocén:

1. V epikontinentálních a vnitrozemských mořích a slaných jezerech přeměnou jílu, zvláště montmorillonitických (méně často illitických) při diagenézi.
2. V oceánech hydrotermální přeměnou čedičového skla, tufitů a jílu v pánvích před ostrovními oblouky.
3. Přímoú krystalizací ve vápnatých pūdách typu *caliche* v semiaridních oblastech.
4. Zvětráváním hadců a magnisitů.

Povrchová těžba ložisek se provádí běžnými mechanismy. Úprava spočívá v drcení, sušení, síťování a mletí na prášek, případně vytlačování s přidáním 1–2 % MgO (pro zlepšení viskozity, která je důležitá pro použití suroviny k průzkumnému vrtání). Před vlastní těžbou ložiska jsou pochopitelně prováděny průzkumné práce. Výsledky vrtného průzkumu v síti 50 x 50 m až 15 x 15 m se hodnotí podle vrtných jader ovzorkovaných v jednometrových úsecích. Získané vzorky se zkoušejí na použití při vrtném výplachu, jako absorbentu nebo jako dispergačního činidla. Je-li vrtný průzkum úspěšný, následuje otevření malé průzkumné jámy, získání vzorku o váze několika tun až desítek tun, které jsou podrobeny poloprovozním zkouškám drcení, určení obsahu vlhkosti, zjištění zastoupení různých zrnitostních frakcí prosiváním a rozpráškováním. Následuje určení sorpčních, rheologických a katalytických vlastností, pórovitosti, dehydratace a stanovení velikosti vnitřního a vnějšího povrchu.

Budoucnost obou minerálů je příznivá. Trh roste o 3 až 5 % ročně. Použití obou minerálů je však do jisté míry ohroženo podezřením všech minerálů vláknitého a jehličkovitého habitu z jejich kancerogenních účinků, které je však ve většině případů neprokázané. Na lidský organismus může také negativně působit jemně krystalický křemen (již od obsahu 0,1 %), který výskyt palygorskitu a sepiolitu doprovází. Na druhé straně lze očekávat rozšíření použití obou minerálů v ochraně životního prostředí a to jako součástí nepropustného těsnění skládek.

Na světě se těží ročně asi 2,5 mil. tun palygorskité a sepiolité suroviny, palygorskité nejvíce v USA a sepiolité ve Španělsku.

Ložisko Attapulgis, Georgia, dalo minerálu jedno z jeho jmen, druhé – palygorskit – je podle lokality na Urale. V okrese Attapulgis – Meigs – Quincy v Georgii a severní Floridě se těží palygorskit (attapulgit) na ložisku o mocnosti 2–14 m. Obsah minerálu v surovině činí 20–80 %. Surovina obsahuje příměs smektitu, sepiolitu, opálu a akcesoricky je přimísen také klinoptilolit. Je součástí miocenního souvrství písků a prachových jílu. Vznikla sedimentací v mělkém mořském příkopu. Roční těžba je asi 1,5 mil. tun. Hlavním činitelem při vzniku ložiska byla přítomnost Mg^{2+} v mořské vodě a zvětráváním hornin na pevnině uvolněný hliník a křemík.

Ložisko Lathrop Wells, Amargosa Valley, Nevada, plio – pleistocenního stáří, vzniklo hydrotermální přeměnou vulkanického popela v saponit s vložkami sepiolitu, s příměsí bentonitu a hectoritu.

Sepiolit při okrajích sedimentární výplně pleistocenního jezera Tecopa, Kalifornie, vznikl pravděpodobně reakcí SiO_2 , uvolněného ze sopečného popela, s hořčíkem z jezerní vody. Přímo v poloze popela vznikaly zeolity.

Ve Španělsku vzniklo ložisko sepiolitu a sepiolitových jílu (obsah sepiolitu 65–95 %) v tercierním jezerním evaporitovém souvrství u Vallecas, Vicalvara a Yuncillos v pánvi Tajo jv. od Sierra de Guadarrama. Další ložiska jsou u Toleda, Torrejon el Rubo, Lebrija, Almeria, Oresa u Zaragozy, Maderuela u Segovie, a Guadalajary. Celkem se za rok ve Španělsku vytěží 0,5 mil. tun sepiolitu. Palygorskit se těží v provincii Caceres při hranici s Portugalskem, a u Cadizu. Ložisko palygorskité ve svrchnomiocenních až pliocenních mořských vápnatých jílech, písčích a vápencích je u Lebrije blízko Seville. Tierra del vino, používaná pro filtraci a vyjasňování vína, obsahuje stejné množství sepiolitu a kalcitu s příměsí smektitu, palygorskité a křemene. K povrchu přibývá palygorskité a ubývá sepiolitu až k palygorskité vrstvě o mocnosti 15 m, jež obsahuje 35–75 % palygorskité spolu s jílem a slínem. Na vznik ložiska měla vliv brakická jezerní voda a zvětrávací procesy (vznikl illit přecházející v palygorskit, jenž se též vylučoval z vody přímo). Palygorskité se ve Španělsku těží okolo 95 000 t za rok.

V oblasti Malvern (Midland, UK) se ve triasovém souvrství slínů a dolomitů vyskytují 10 m mocné polohy s až 40 % palygorskité. U Čerkas na Ukrajině se těží palygorskit (10 000 tun za rok) s velikostí povrchu $224 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a je především používaný pro vrtný výplach. V Arménii se na ploše 100 km^2 vyskytuje 6 až 30 m mocná poloha palygorskité v pliocenních evaporitech.

V Senegalu se palygorskite těží (okolo 100 000 tun za rok) u Thies ze skrývky jediného těženého ložiska wavellit, fosfátu Ca a Al. Další ložiska palygorskite a sepiolite jsou v Kenye (pánev typu playa Amboseli – sepiolite mocný až 60 m, původně usazený v pleistocénu v okolí pramenů, později mobilizovaný do povrchové polohy caliche), v JAR (Thabazimbi), v Turecku (sepiolite a palygorskite vznikají zvětráváním magnezitových úlomků v pliocenních slepencích u Eski Šehiru), v Indii u Bhaumagaru (Gujarat), v okrese Hyderabad (Andhra Pradeš), kde jíl s palygorskitem vznikl zvětráváním bazik Dekanské trapové formace. Používá se k filtrování olejů, v katalýze, ve vrtné technice aj. V Číně se palygorskite a sepiolite vyskytuje u Xuyi blízko Nanjingu, a u Lepingu v provincii Yianxi (keramický pouzdrový sepiolitový jíl v podobě čoček ve spodnodevonských karbonátech). V Západní Austrálii se u jezera Nerramnye (160 km sv. od Geraldtonu) těží ročně 30 000 t palygorskite.

ČESKÁ GEOLOGICKÁ SLUŽBA

knihovna

p.p. 269

Leitnerova 22, 658 69 Brno