

INFORMÁTOR

ČESKÁ SPOLEČNOST PRO VÝZKUM A VYUŽITÍ JÍLŮ

Česká společnost pro výzkum a využití jílu (ČSVVJ), ustavená v roce 1998, sdružuje zájemce a stimuluje teoretický i aplikovaný výzkum, vzdělávání a mezinárodní styky v oblasti argilologie. ČSVVJ je pokračováním "Československé národní jílové skupiny", která byla založena v Československu v roce 1963.

Číslo 38

Květen 2008

SLOVO EDITORA

Vážení přátelé,

do rukou dostáváte 38. číslo Informátora s pravidelnými rubrikami. 39. číslo Informátora vyjde mimořádně v angličtině. Není to žert, ale nutnost k blížící se 18. jílové konferenci, která se bude konat ve dnech 29. 9. - 1. 10. 2008 v Zatoňských Dvorech u Českého Krumlova a kterou nyní doslova žije celý výbor. Naším cílem je poskytnout včas abstrakty přednášek a posterů jak našim, tak zahraničním účastníkům konference vzhledem k novému organizačnímu pojetí přijatému organizačním výborem. V současné době je přihlášeno cca 40 účastníků z domova i ze zahraničí. Účast však není tak vysoká, jak bychom si představovali, a tak Vás vyzýváme k účasti na tomto našem setkání.

Redakční rada zvažuje ještě i mimořádné 40. číslo Informátora, které by bylo věnováno historii naší skupiny k 50. výročí uspořádání 1. konference o jílové mineralogii a petrologii, kterou můžeme de facto pokládat za založení Společnosti pod křídly Československé společnosti pro mineralogii a geologii při ČSAV.

Na tomto místě bych Vás chtěl požádat o příspěvky do našeho bulletinu, ať už s informacemi z Vašich pracovišť, tak s nabídkou témat pro naše semináře. To proto, abychom Informátor a celou činnost Společnosti nedělali jen podle představ výboru a redakční rady. Předem Vám za Vaše názory, nápady i připomínky děkuji. Tímto zároveň upozorňuji na **uzávěrku podzimního čísla, která je 10.10.2008.**

Všechna dosud vyšlá čísla jsou na webových stránkách Společnosti na adrese:
www.czechclaygroup.cz

Na závěr slova editora přeji všem našim členům hezké prázdniny a poklidné načerpání sil do druhé poloviny roku 2008. Zároveň se těším, že se s mnohými z Vás setkám na naší konferenci.

*Martin Štastný, editor
Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR
V Holešovičkách 41
182 09 Praha 8 - Libeň
tel.: 266 009 262, fax: 26886645, 26880649
e-mail: stastny@irsm.cas.cz*

OBSAHY PŘEDNÁŠEK PODZIMNÍHO SEMINÁŘE

Na semináři České společnosti pro výzkum a využití jílu, který se konal dne 28. 11. 2007 v posluchárně Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 41, Praha 8, byly předneseny dva zajímavé příspěvky. Zkrácené znění obou přednášek Vám přinášíme na následujících stránkách.

Využití molekulárního modelování při analýze hydrotalcitu interkalovaného organickými anionty

Hydrotalcity, nebo též podvojně vrstevné hydroxidy, patří do skupiny anionických jílu, které se vyznačují pravidelnou vrstevnou strukturou, kde vrstvy nesou kladný náboj a mezi vrstvami (v mezivrstvích) se vyskytují anionty kompenzující náboj vrstev a molekuly vody (Rives, 2001). Interkalací nejrůznějších organických aniontů (hostů) lze získat struktury, které mají zajímavé vlastnosti, ať už optické, elektrochemické nebo jiné. Kombinací metod molekulárního modelování a experimentu

(obvykle XRD, FTIR, TG) můžeme získat strukturní modely interkalátů a zkoumat tak různé jevy – interakce mezi hosty a vrstvou a mezi hosty samotnými, uspořádání hostů v mezivrstevním prostoru a charakter jeho neuspořádanosti, vliv jednotlivých uspořádání hostů v mezivrstvi na celkovou energii a na tvar difrakčního záznamu a vztah mezi strukturou interkalátu a jeho vlastnostmi.

Metoda molekulárního modelování je cenným nástrojem studia struktury a vlastností látek v případech, kdy kvantově mechanické řešení problému není možné pro složitost daného problému a dále v případech, kdy není možné určit strukturu krystalu z difrakčních dat (tj. difraktogramy jsou ovlivněny přítomností krystalových poruch, navíc materiály jsou k dispozici pouze v práškovém stavu atd.). Energie krystalů, resp. molekulárních systémů, je popsána pomocí empirických silových polí. Molekulární modelování se dělí na molekulární mechaniku a molekulární dynamiku. Hlavním cílem molekulární mechaniky je určit optimální geometrii molekuly odpovídající minimu celkové energie.

Celková potenciální energie systému (molekuly nebo krystalu) v empirickém silovém poli E_{tot} je vyjádřena jako součet valenčních (vazebních) E_{val} a nevazebních E_{nb} interakcí:

$$E_{tot} = E_{val} + E_{nb}$$

Nevazební interakce E_{nb} zahrnují Coulombovské a van der Waalsovy interakce a vodíkové vazby.

Valenční (vazební) člen v sobě zahrnuje členy, charakterizující kovalentní vazbu, tj.

$$E_{val} = E_b + E_{ang} + E_{tor} + E_{inv}$$

E_b – vazební člen, E_{ang} – úhlová vazební deformace, E_{tor} – úhlová torze, E_{inv} – člen charakterizující odchylku od planárního uspořádání.

Jednotlivé vazební členy jsou modelovány pomocí jednoduchých analytických funkcí.

Molekulární dynamika spočívá v řešení klasických Newtonových rovnic a pohybu atomů v systému vzájemně interreagujících. Tím je umožněno studium časového vývoje systému při nenulové teplotě a tlaku. Hlavní obecné výhody molekulární dynamiky jsou:

- generování statistických souborů - zkoumání termodynamických a strukturních změn,
- studování pohybu molekul v systému a odvození např. difúzních koeficientů,
- prohledávání stavového prostoru a zkoumání závislosti celkové energie na jednotlivých uspořádáních a možnost zjemnění struktury.

Jednou z aplikací molekulárního modelování byl popis interkalátů hořečnatého hydroxidu Mg_4Al_2 s deriváty kyseliny benzoové (p-methylbenzoát a p-bromobenzoát) v kombinaci s rentgenovou difrakcí a termogravimetrií. Základní krystalografické údaje o hostitelské struktuře: prostorová grupa $R-3m$, mřížové parametry: $a = b = 3,054 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Při modelování byl použit program *Cerius²* (Accelrys Software Inc., *Cerius² Modeling Environment, Release 4.5*). Obecný postup modelování:

(1) Stavba dostatečně velké buňky, aby bylo možno zkoumat míru neuspořádání hostů v mezivrstevním prostoru. Mezivrstevní vzdálenost odpovídá

experimentálně změřené mezivrstevní vzdálenosti z difrakčního záznamu.

(2) Stavba řady iniciálních modelů s různou geometrií, které jsou následně minimalizovány. Koncentrace hostů a molekul vody v mezivrstvi vychází z experimentálních měření.

(3) U těch modelů, jejichž spočtený difrakční obraz se co nejvíce podobá experimentálnímu, je provedena molekulární dynamika za účelem zpřesnění struktury.

(4) Po vybrání reprezentativních modelů z výsledků dynamiky jsou tyto modely minimalizovány za účelem dosažení energetického minima.

Výsledky molekulárního modelování ukázaly velké odlišnosti struktur mezivrstevního prostoru. V případě interkalátu s p-methylbenzoátem se hosté uspořádávají přibližně do řad, jak je vidět na obr. 1a,b, kdežto v případě interkalátu s p-bromobenzoátem dochází k úplné disorientaci hostů v mezivrstevním prostoru, jak je ukázáno na obr. 2. Dále byl zjištěn silný vliv uspořádání molekul vody v mezivrstvi na difrakční záznam. Aby došlo k dobré shodě s experimentálním difraktogramem, je nutné, aby molekuly vody byly shromážděny v rovinách podél hydroxalcitových vrstev, jak je znázorněno na obr. 1. Přerušované čáry v modelu reprezentují vodíkové vazby. Práce o derivátech byla publikována (Kovář et al., 2008) a vychází z předchozí práce (Kovář et al., 2007).

Modelování interkalátu hořečnatého hydroxidu Mg_4Al_2 s 5,10,15,20-tetrakis (4-sulfonatofenyl) porfyrinem, který je na obr. 3. Interkalát je zajímavý z hlediska jeho optických vlastností a schopnosti produkovat singletní kyslík, čehož lze využít při léčbě nádorů pomocí fotodynamické terapie.

Struktura mezivrstevní interkalovaného hydroxidu je neuspořádaná, sousední anionty jsou vůči sobě horizontálně posunuté přibližně o polovinu svého rozměru. Byla zjištěna poměrně vysoká repulzivní interakce mezi jednotlivými hosty (cca 1000 kcal/mol) vůči celkové energii cca -3700 kcal/mol. Molekuly vody se v tomto případě nebudou vyskytovat pouze u vrstev, jak tomu bylo v předcházejícím případě, ale část se jich bude vyskytovat i mezi jednotlivými hosty a bude reagovat s porfyrinovými kruhy pomocí vodíkových vazeb (viz obr. 4).

Voda také zřejmě ovlivňuje optické vlastnosti interkalátu. Byla provedena molekulární dynamika při zvýšené teplotě a s menším množstvím vody u vrstev o cca 50 %. Bylo pozorováno, že všechna voda, která byla vázána na porfyrinová jádra, se přesune k vrstvám. Experimentálně bylo zjištěno, že při zvýšení teploty vzorku dojde ke ztrátě optických vlastností, která by mohla být způsobena jevem popsaným molekulární dynamikou.

Poděkování: Práce byla financována ze záměru MSM 0021620835.

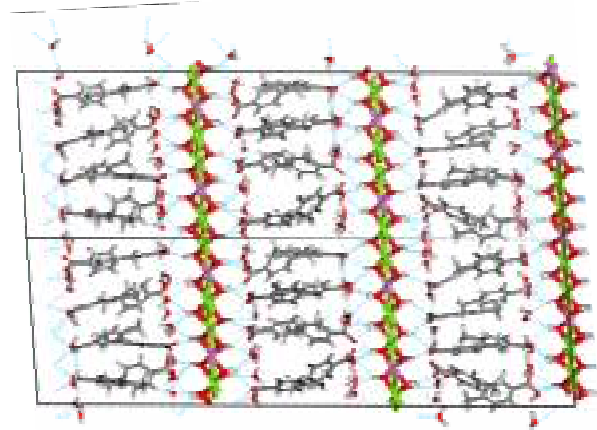
Literatura:

- Rives V. (2001): Layered Double Hydroxide: Present and future. Nova Science Publishers, New York, pp.411.
- Accelrys Software Inc., *Cerius² Modeling Environment, Release 4.5*, San Diego: Accelrys Software Inc., 2003.

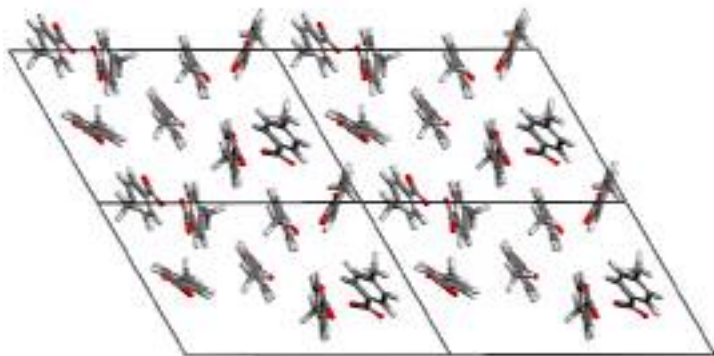
Kovář P., Melánová K., Zima V., Beneš L., Čapková P. (2008): Layered double hydroxide intercalated with *p*-methylbenzoate and *p*-bromobenzoate: Molecular simulations and XRD analysis. - *Journal of Colloid and Interface Science* **319**, 19-24.

Kovář P., Pospíšil M., Nocchetti M., Čapková P., Melánová K. (2007): Molecular modeling of layered double hydroxide intercalated with benzoate, modeling and experiment. - *Journal of Molecular Modeling* **13**, 937-942.

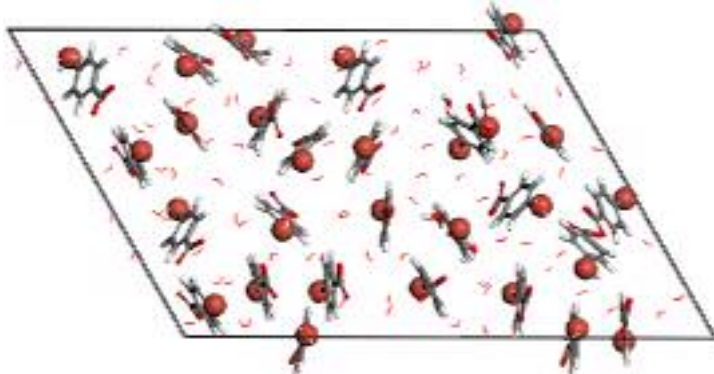
Petr Kovář, kovar@karlov.mff.cuni.cz



Obr. 1a Boční pohled na model hydrotalcitu interkalovaného *p*-methylbenzoátem (supercela 2x1). Přerušované čáry reprezentují vodíkové vazby.



Obr. 1b Horní pohled na uspořádání hostů v mezivrstevném prostoru (supercela 2x2)



Obr. 2 Horní pohled na neuspořádanou strukturu mezivrstevného prostoru v případě hydrotalcitu interkalovaného *p*-bromobenzoátem.



Obr. 3 5,10,15,20-tetrakis (4-sulfonatofenyl) porfyrin



Obr. 4 Boční pohled na hosta v mezivrstevném prostoru a uspořádání molekul vody.

Interkalace organických aniontů do struktury podvojných vrstevných hydroxidů

Podvojně vrstevné hydroxidy (layered double hydroxides, LDHs) jsou zajímavou skupinou anorganických materiálů různého chemického složení, které lze vyjádřit obecným vzorcem $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n}\cdot yH_2O]^x-$, kde M^{II} a M^{III} značí dvojmocný a trojmocný kovový kation a A^{n-} n -mocný anion. Za charakteristického zástupce podvojných vrstevných hydroxidů je považován minerál hydrotalcit s chemickým složením $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O$. Z krystalochemického hlediska lze strukturu hydrotalcitu odvodit ze struktury hydroxidu hořečnatého (brucitu), v němž jsou kationty Mg^{2+} oktaedricky koordinovány šesti anionty OH^- . Tato oktaedrická uskupení jsou navzájem dvojrozměrně propojena tak, že tvoří nekonečné ploché vrstvy spojené mezi sebou vodíkovými vazbami. Ve struktuře hydrotalcitu je část hořečnatých kationtů izomorfně nahrazena kationty hliníkovými a původně elektroneutrální brucitové vrstvy získávají pozitivní náboj, který je úměrně rozsahu substituce Al^{3+} za Mg^{2+} . Kladný náboj hydroxidových vrstev je kompenzován nábojem uhlíkatých aniontů nacházejících se spolu s molekulami krystalové vody v prostoru mezi

vrstvami. Existuje několik minerálů a především velké množství syntetických sloučenin s analogickou krystalovou strukturou, s různými kombinacemi kationtů M^{II} a M^{III} v hydroxidových vrstvách a s rozličnými anionty A^n lokalizovanými v prostoru mezi nimi. Podle hydrotalcitu jsou podvojně vrstevnaté hydroxidy často označovány jako sloučeniny typu hydrotalcitu (hydrotalcite-like compounds) a pro formální podobnost strukturního uspořádání těchto sloučenin s krystalovou strukturou jílových minerálů se o nich někdy hovoří také jako o aniontových jílech (anionic clays).

Podvojně vrstevné hydroxidy lze synteticky připravit několika způsoby. Nejčastěji používaným je koprecipitační reakce roztoku solí kovů M^{II} a M^{III} v zásaditém prostředí roztoků uhličitánů nebo hydroxidů alkalických kovů. Srážení obvykle probíhá za konstantního pH, kdy jsou do reaktoru řízeně dávkovány současně oba roztoky. Významnými faktory, ovlivňujícími průběh srážecí reakce a tím i kvalitu výsledného produktu, jsou kromě hodnoty pH reakční směsi také teplota, rychlost přidávání reaktantů a míchání. Vzniklá sraženina se odfiltruje, promyje a vysuší. Zpracováním produktu za hydrotermálních podmínek lze dosáhnout zlepšení krystalinity a zvětšení velikosti primárních krystalů. Modifikací koprecipitační reakce je metoda využívající hydrolyzy močoviny v přítomnosti solí kovů M^{II} a M^{III} , přičemž regulací teploty lze ovlivnit rychlost hydrolyzy a pH reakční směsi. Touto metodou byly získány produkty s dobrou krystalinitou a úzkým rozmezím velikosti částic. K přípravě sloučenin typu hydrotalcitu lze využít také reakce roztoků solí s hydroxidy nebo oxidy nebo reakci směsi oxidů nebo hydroxidů ve vodné suspenzi za hydrotermálních podmínek. Podvojně vrstevné hydroxidy byly připraveny také metodou sol-gel hydrolyzou alkoxidů kovů M^{II} a M^{III} .

Bylo připraveno a popsáno mnoho podvojných vrstevných hydroxidů různého chemického složení a tedy i rozmanitých fyzikálně-chemických vlastností, které lze využít v řadě praktických aplikací. Největším spotřebitelem těchto sloučenin je průmysl výroby a zpracování polymerů, kde se využívají hlavně jako neutralizační aditiva a součást stabilizačních směsí, mohou působit také jako retardéry hoření. Velmi široké využití nalezly podvojně vrstevné hydroxidy v heterogenní katalýze jako katalyzátory a zejména jako prekurzory pro přípravu katalyzátorů na bázi směsných oxidů. Sledovány jsou možnosti využití těchto materiálů i v dalších oblastech, např. v sorpčních a dekontaminačních procesech, farmacii a nově i při přípravě interkalovaných sloučenin a nanokompozitních materiálů. Podrobnější informace o přípravě, vlastnostech a využití těchto sloučenin lze nalézt v odborné literatuře (Cavani et al., 1991; Rives, 2001; Kovanda et al., 2006).

Jak již bylo uvedeno výše, v podvojných vrstevných hydroxidech je kladný náboj hydroxidových vrstev kompenzován nábojem aniontů lokalizovaných v prostoru mezi nimi. Anionty jsou vázány poměrně slabě, a proto může za vhodných podmínek docházet k jejich výměně za jiné. V aniontově-výměnných reakcích vykazují sloučeniny typu hydrotalcitu nejvyšší selektivitu vůči aniontům CO_3^{2-} , takže běžnými postupy jsou

obvykle získány produkty v uhličitánové formě. Při přípravě sloučenin interkalovaných jinými než uhličitánovými anionty proto musí být syntéza prováděna v roztocích, z nichž byly anionty CO_3^{2-} odstraněny, a pod ochrannou atmosférou, která zabrání rozpouštění atmosférického oxidu uhličitého v reakční směsi. Koprecipitační reakce pod ochrannou atmosférou je často používanou metodou přímé syntézy sloučenin požadovaného složení. Zpravidla je však tímto postupem získán prekurzor, do kterého je požadovaný anion vnesen následnou aniontově-výměnnou reakcí. Alternativní metodou přípravy interkalovaných podvojných vrstevnatých hydroxidů je postup využívající rehydratační reakce směsných oxidů vzniklých tepelným rozkladem prekurzoru obsahujícího rozložitelné anionty (např. CO_3^{2-} nebo NO_3^-). Taková směs oxidů je schopna rehydratace ve vodném roztoku, přičemž se obnovuje původní vrstevná struktura a anionty přítomné v roztoku se zabudují do prostoru mezi hydroxidovými vrstvami. Uvedenými postupy, tj. aniontovou výměnou nebo rehydratační reakcí, lze připravit i produkty interkalované velmi rozměrnými anorganickými nebo organickými anionty.

V posledních letech se podvojně vrstevné hydroxidy interkalované různými, především organickými anionty stále více uplatňují při výzkumu a vývoji nových materiálů. Nacházejí využití např. v elektrochemii a analytické chemii při přípravě modifikovaných elektrod nebo senzorů pro detekci různých látek a lze je využít rovněž jako hostitelské struktury pro interkalaci některých léčiv, např. nesteroidních antiflogistik (ibuprofenu, naproxenu apod.), antibiotik nebo vitamínů. Po aplikaci se léčivé látky uvolňují postupně, čímž se zvyšuje jejich terapeutický účinek a snižuje nežádoucí působení v organismu. Připraveny byly rovněž sloučeniny interkalované anionty, které absorbují ultrafialové paprsky. Tyto produkty lze využít v přípravcích pro ochranu kůže před slunečním zářením. Do struktury Mg-Al hydrotalcitu byly interkalovány i některé bioorganické molekuly (např. sekvence DNA) potenciálně vhodné pro léčbu rakoviny (Choy a Park, 2004). Různým aplikacím jílových minerálů v péči o lidské zdraví bylo v roce 2007 věnováno specializované číslo časopisu Applied Clay Science, na farmaceutické využití podvojných vrstevných hydroxidů je zde zaměřena především přehledná práce Del Hoyo (2007).

Podvojně vrstevné hydroxidy se stále více uplatňují také při přípravě nanokompozitních materiálů, kde jsou anorganické nanočástice rozptýlené v polymerní matici. Již malý přídavek nanoplňiva může významně zlepšit fyzikálně-chemické vlastnosti základních polymerních materiálů. Při přípravě nanokompozitů typu LDH/polymer je důležitá malá velikost částic nanoplňiva a jejich homogenní disperze v matici. Toho lze docílit interkalací monomerů, např. akrylátů, sloučenin obsahujících vinylovou skupinu aj., následovanou *in situ* polymerací. V některých případech je možné do hostitelské struktury interkalovat přímo polymerní molekuly ve formě aniontů (např. polystyrenulfonát). Určitou komplikací při interkalaci organických monomerů nebo makromolekul představuje jejich špatná

rozpuštěnost ve vodě. Interakce anorganických vrstev s molekulami polymeru se usnadní po jejich hydrofobizaci, kdy se aplikují povrchově aktivní látky jako dodecylsulfát nebo dodecylbenzensulfonát. Hydrofobní prostředí mezi hydroxidovými vrstvami také umožní interkalaci složek nerozpustných ve vodě. Jiný postup je založen na dispergaci delaminovaného podvojného vrstevného hydroxidu v rozpuštěném nebo roztaveném polymeru. Vznik nanokompozitu lze demonstrovat na přípravě polyimidu (Hsueh a Chen, 2003): Mg-Al hydroxalцит interkalovaný anionty kyseliny aminobenzoové byl rozmíchan v N,N-dimethylacetamidu a k připravené disperzi byly přidány monomery (dianhydrid kyseliny pyromellitové a 4,4'-oxydianilin). Reakcí diaminu a dianhydridu vznikl meziproduct – polyamid-karboxylová kyselina, v jejíž matici byly v důsledku postupné exfoliace hydroxalcitu dispergovány neuspořádané nanovrstvy. Po zvýšení teploty proběhla imidizační reakce a vznikl polyimid s nanočásticemi Mg-Al hydroxalcitu. Podrobné informace o přípravě a vlastnostech polymerů modifikovaných nanočásticemi podvojných vrstevných hydroxidů lze najít v nedávno zveřejněných přehledných pracích (Leroux, 2006; Costa et al., 2008).

Naše pracoviště na Ústavu chemie pevných látek VŠCHT Praha se ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie AV ČR zabývá přípravou nanokompozitních polyakrylátů. Do sloučenin typu Mg-Al a Zn-Al hydroxalcitu byly cestou aniontové výměny ve vodné suspenzi interkalovány anionty kyseliny akrylové a jejich derivátů, konkrétně kyseliny methakrylové, kyseliny 2-akrylamido-2-methyl-1-propansulfonové a kyseliny 4,4'-azobis(4-kyanopentanoové), která je iniciátorem polymerace. Jako prekurzory byly použity podvojně vrstevné hydroxidy v dusičnanové formě připravené srážecí reakcí. O úspěšné interkalaci organických aniontů do hostitelské struktury svědčilo významné zvětšení bazální mezivrstevné vzdálenosti d_{003} připravených interkalátů (z hodnoty 8,8 Å odpovídající prekurzoru v dusičnanové formě se zvýšila na 14 – 20 Å v závislosti na interkalovaném aniontu). Interkalované podvojně vrstevné hydroxidy byly následně použity k přípravě nanokompozitních polymethakrylátových latexů cestou *in situ* emulzní polymerace. V získaných nanokompozitech pak byly zjištěny rozptýlené částice o velikosti 65 – 80 nm.

Z hlediska potenciální aplikace se jako velmi zajímavá jeví příprava podvojných vrstevných hydroxidů interkalovaných fotoaktivními molekulami. Mezi takové molekuly patří např. některá barviva a makrocyclické sloučeniny, které jsou po iniciaci světlem schopné produkovat singletový kyslík (1O_2) – velmi reaktivní elektronicky excitovanou formu molekulárního kyslíku. Molekuly O_2 téměř neabsorbují světelné záření v běžné UV-vis oblasti a excitují se nepřímo prostřednictvím fotosenzitizátorů. Senzitivátor (např. porfyrin) po absorpci světelného kvanta přechází do singletového excitovaného stavu a následně se velmi rychle (během desetin až jednotek nanosekund) deaktivuje do tripletového stavu, jehož doba života je podstatně delší (řádově v mikrosekundách). To molekule senzitivátoru v tripletovém stavu umožní zúčastnit se dalších

interakcí, např. s molekulami kyslíku, kdy v důsledku přenosu energie vzniká singletový kyslík. Vzhledem k vysokému obsahu energie elektronicky excitované molekuly 1O_2 oproti základnímu stavu (94,2 kJ/mol) lze singletový kyslík využít nejen v různých oxidačních reakcích, ale třeba i k desinfekčním účelům nebo medicínským aplikacím. Vazba fotosenzitizátorů na vhodné nosiče pak představuje cestu k získání materiálů produkujících singletový kyslík po iniciaci světlem.

Ve spolupráci s Ústavem anorganické chemie AV ČR jsme připravili Mg-Al hydroxalцит interkalovaný 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl) porfyrinem. Jako hostitelská struktura byl použit Mg-Al hydroxalцит s různým molárním poměrem Mg/Al v hydroxidových vrstvách (Mg/Al = 2, 3 nebo 4). Interkaláty byly připraveny aniontovou výměnou nebo rehydratační reakcí ve vodné suspenzi (pro aniontovou výměnu byly použity srážené prekurzory v dusičnanové formě, pro rehydratační reakci uvedené prekurzory kalcinované při 450 °C). V produktech připravených rehydratační reakcí bylo kromě interkalované fáze zjištěno také malé množství hydroxidové formy hydroxalcitu, která vzniká během rehydratace směsného Mg-Al oxidu. Produkt s vysokým poměrem Mg/Al v hydroxidových vrstvách vykazoval poměrně značné zastoupení dusičnanové nebo hydroxidové formy, což naznačuje nižší stupeň obsazení mezivrstevného prostoru anionty porfyrinu. Přesto byla bazální mezivrstevná vzdálenost interkalované fáze srovnatelná s hodnotami zjištěnými u produktů s nižším molárním poměrem Mg/Al v hostitelské struktuře ($d_{003} \sim 21$ Å). Podobné hodnoty bazální mezivrstevné vzdálenosti byly zjištěny také po interkalaci metaloporfyrinů, Zn(II)- a Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4karboxyfenyl)porfyrinu. Zjištěná bazální mezivrstevná vzdálenost d_{003} v rozmezí 21 – 22 Å naznačovala téměř kolmou orientaci porfyrinu vůči hydroxidovým vrstvám, výsledky molekulárního modelování pak ukázaly, že porfyrinové anionty jsou vůči hydroxidovým vrstvám mírně nakloněné pod úhlem přibližně 70°. Výsledky provedených fotofyzikálních měření pak prokázaly vyhasínání tripletových stavů porfyrinu interkalovaného ve struktuře Mg-Al hydroxalcitu a vznik singletového kyslíku (Lang et al., 2007).

Závěr

Synteticky lze připravit velké množství podvojných vrstevných hydroxidů s různými kombinacemi kationtů M^{II} a M^{III} v hydroxidových vrstvách a rozmanitými anionty interkalovanými v prostoru mezi nimi. Podvojně vrstevné hydroxidy jsou vhodné jako hostitelské struktury, přičemž interkaláty je možné připravit více metodami (přímou syntézou, aniontovou výměnou nebo rehydratační reakcí). V odborné literatuře byla popsána příprava podvojných vrstevných hydroxidů interkalovaných rozmanitými organickými anionty, od jednoduchých karboxylových kyselin, přes různá organická barviva nebo povrchově aktivní látky až po rozměrné polymerní nebo bioaktivní molekuly. Pro svoji poměrně snadnou přípravu a velkou variabilitu chemického složení nalézají organicky modifikované podvojně vrstevné hydroxidy řadu praktických aplikací, v posledních letech zejména

při výzkumu a vývoji nových materiálů, např. nosičů léčiv a dalších aktivních látek, funkcionalizovaných materiálů, nanokompozitů aj.

Literatura:

- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. (1991): Hydrotalcite type anionic clays: preparation, properties, and applications. *Catal. Today* **11**, 173-301.
- Choy J.-H., Park M. (2004): Cationic and anionic clays for biological applications. In: Wypych F., Satyanarayana K. G. (Eds.): *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Elsevier, pp. 403-424.
- Costa F. R., Saphiannikova M., Wagenknecht U., Heinrich G. (2008): Layered double hydroxide based polymer nanocomposites. *Adv. Polym. Sci.* **210**, 101-168.
- Del Hoyo C. (2007): Layered double hydroxides and human health: An overview. *Appl. Clay Sci.* **36**, 103-121.
- Hsueh H.-B., Chen C.-Y. (2003): Preparation and properties of LDHs/polyimide nanocomposites. *Polymer* **44**, 1151-1161.
- Kovanda F., Jiráťová K., Kalousková R. (2006): Synthetic hydrotalcite-like compounds. In: Gerard F. L. (Editor), *Advances in Chemistry Research*, Volume 1, Nova Science Publishers, New York, pp. 89-139.
- Lang K., Bezdička P., Bourdelande J. L., Hernando J., Jirka I., Káfuňková E., Kovanda F., Kubát P., Mosinger J., Wagnerová D. M. (2007): Layered Double Hydroxides with Intercalated Porphyrins as Photofunctional Materials: Subtle Structural Changes Modify Singlet Oxygen Production. *Chem. Mater.* **19**, 3822-3829.
- Leroux F. (2006): Organo-modified anionic clays into polymer compared to smectite-type nanofiller: Potential applications of the nanocomposites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 303-315.
- Rives V. (Editor) (2001): *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Science Publishers, New York, pp. 1-411.

František Kovanda,
Frantisek.Kovanda@vscht.cz

JARNÍ SEMINÁŘ

Česká společnost pro výzkum a využití jílu pořádá ve spolupráci s Ústavem struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i. odborný seminář dne 29. 05. 2008 (čtvrtek) v 10,30 hod. v posluchárně ÚSMH AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8.

Program semináře:

- 1) Soňa Peikerová (*Gekon s.r.o.*)
Srovnávací studie fyzikálně-chemických a technologických vlastností vybraných českých bentonitů
- 2) Martin Šťastný (*ÚSMH AV ČR, v.v.i.*):
Informace o přípravách 18. jílové konference v České republice
- 3) Václav Suchý (*Technologické centrum AV ČR*)

Možnosti zapojení malých a středních podniků a výzkumných organizací do 7. rámcového programu EU: Nové impulzy k posílení inovací a aplikovaného výzkumu v ČR

TRANSMISE ODBORNÉ LITERATURY (XXII)

Dnes věnujeme pozornost současné interdisciplinární spolupráci lékařských věd, mineralogie, geochemie a s nimi i argilologie. Upozorníme na šest odborných článků uveřejněných v časopise *Elements*, December 2007, Vol. 3, No. 6. Tato oblast rozvíjející se interdisciplinární vědecké spolupráce ve vyspělých státech světa je také náležitě podpořena výzkumem v oblasti příslušných výrobních technologií (např. technologie vhodné silikátové keramiky a oxidů). Strategicky zaměřená spolupráce vědních oborů, odbornou náplní od sebe hodně vzdálených, s vlastní, rovněž značně odlišnou, moderní experimentální metodikou, je obvykle zdrojem významných objevů. Přemýšlejme o tom a nechme se inspirovat výsledky takové nebo i jiné interdisciplinární spolupráce.

Jiří Konta

Sahai N. (2007): **Medical mineralogy and geochemistry: An interfacial science.** - *Elements*, **3**: 381-384.

Nita Sahai, profesorka Dept. of Geology and Geophysics a Dept. of Chemistry, University of Wisconsin - Madison, WI, USA, vysvětluje v úvodním článku odbornou náplň a rozsah lékařské mineralogie a geochemie (MMG = medical mineralogy and geochemistry). Zdůrazňuje zejména složitost výzkumu a metodickou náročnost při výzkumu minerálů a reaktivity jejich povrchu v lidském těle, avšak také stále naléhavější nutnost jejich detailního poznání. Cílem současné lékařské mineralogie a geochemie je lépe poznat rovnováhy a reakce během normálních a patologických interakcí anorganických a organických chemických druhů v plynných a kapalných fázích s anorganickými pevnými fázemi v lidském těle. Lékařská mineralogie a geochemie se podstatně překrývá s dalšími oblastmi výzkumu, a to s bioanorganickou chemií, biochemií, epidemiologií, etiologií (příčiny nemocí) a s výzkumem biomineralizací a biomateriálů. Je tu i spojitost s rozsáhlými oblastmi biologického výzkumu, zejména s genetikou, molekulární biologii a biologii buňky.

Dosavadní výzkum se soustřeďoval především na organické a biologické aspekty lidského zdraví. Lidské tělo však obsahuje také anorganické pevné fáze, tj. minerály, amorfní tuhé materiály, nanokrystaly a nanoshluky. Tak třeba zdánlivě triviální termíny nemocí jako "silikóza" nebo "kalcifikace" kostí a arterií, běžně se vyskytující v lékařské literatuře, postrádají přesnější významové informace o skutečně zjištěných minerálech (quartzicosis?, fosfatizace? a jaká?)

Jedním z detailně studovaných příkladů výzkumu MMG je toxický a karcinogenní potenciál vzdušného prachu vdechovaného plicemi, obsahujícího jemné minerální částice. Autoři odborné literatury, citované v úvodním článku, sledují biochemický reakční mechanismus

zahrnující působení železa a kyslíkových vazeb na povrchu minerálních částic. V jiném citovaném výzkumu se sledují neurodegenerativní poruchy, např. "Guam amyotrophic lateral sclerosis/parkinsonism-dementia complex (ALS/PDC)" a "Alzheimerova nemoc (AD = Alzheimer disease)", které jsou snad způsobeny jistými nepříznivě uspořádanými proteiny. Avšak v některých případech jsou tyto nemoci specifické pro určité geografické oblasti, např. pro Guam, Západní Novou Guineu a poloostrov Kii v Japonsku. Sledují se tedy i možné geneticko-environmentální interakce. Úloha prionů, virů a dalších proteinů v určitých geologických prostředích představuje zcela fascinující a vzrůstající oblast výzkumu.

Tvorba kostí, zubů, otoconií (krystaly kalcitu ve vnitřním uchu zprostředkující pocit tíže a zrychlení), ledvinových kamenů a také "kalcifikace" cév jsou studovány z hlediska jednak normální, jednak patologické biomineralizace, včetně modelování zúčastněných molekul a reakčních mechanismů. Oblast syntézy, výroby a užití biomateriálů jako ortopedických a zubních implantátů vychází z dlouholetého detailního studia přírodních kostí a zubů. Reaktivnost oxidových a silikátových keramických nebo kompozitních biomateriálů závisí nejen na bioprostředí, ale také na složení a struktuře použitých materiálu, na rychlosti jejich rozpouštění po implantaci v živém těle a na buněčné reakci vyvolané ionty uvolněnými rozpouštěním z biokeramického povrchu. Nás zaujme jistě věta: "Reakce probíhající v počáteční fázi rozpouštění biokeramiky po implantaci v živém těle jsou velmi podobné reakcím při zvětvávání silikátů v přírodním geochemickém prostředí."

Dalším příkladem je současné studium úlohy "podepřených dvojvrstev lipidů (SLB = supported lipid bilayers)", což jsou syntetické dvojvrstvy fosfolipidů (blízké tukům nebo voskům), uložené na povrchu vhodného oxidu, které mají sloužit jako model buněčných membrán. Do SLB dvojvrstev mohou být pevně zakotveny proteiny, jež se pak mohou vázat k jiným proteinům a molekulám v roztoku. SLB tak působí jako biosenzory usnadňující biokompaktibilitu se syntetickými biomateriály (implantáty). Poznání povrchové chemie aplikovaných oxidů pro stabilitu a fungování SLB dvojvrstev je na samém začátku výzkumu.

Následují informace o výzkumu v oblasti chemie roztoků, vzniku a chování chemických druhů v lidském těle, o rovnováhách a reakcích mezi minerály a chemickými druhy v roztoku, o vlivu toxických a karcinogenních sloučenin. Je upozorněno na literaturu věnovanou biologickým sloučeninám hliníku. Jsou uvedeny příklady různých hodnot pH v tělních tekutinách, tlaku O_2 v krvi, o vlivu některých iontů na průchodnost buněčných membrán a o vlivu stopových prvků na funkce proteinů. Redox potenciál v krvi ovlivňuje vznik extrémně toxických ROS (reactive oxygen species), tvořících se uvnitř imunního systému buněk (leukocytů), schopných ničit patogenní bakterie, viry a také působit proti inhalovaným částicím prachu.

V další kapitole je věnována pozornost výzkumu velikosti obrovského množství různých bioorganických molekul, jejich velikostnímu rozdělení a časovému kolísání jejich koncentrace v

lidském těle (např. enzymy, vitamíny, proteiny, koloidní částice polysacharidů, fosfolipidů, antigenů, glykoproteinů atd.), jež jsou ve spojení s povrchem mikroskopických buněk. Studium velikostního rozsahu a stavebního uspořádání krystalů minerálních fází v lidském těle je rovněž významné, neboť se liší a podstatně mění i s věkem. Fosforečnan vápenatý ve zralé kosti je nestechiometrický hydroxylapatit, obohacený uhličitánem vápenatým [který je rozpustnější než fosforečnan, J. K.], vykrystalizovaný v tabulkovitých nanokrystalech o délce a šířce 30-45 nm a tloušťce 2-3 nm. Krystaly jsou orientovány osou c rovnoběžně s delšími osami kolagenových vláken, jejichž trojrozměrné uspořádání je rovněž velmi pozoruhodné. Tato společná přírodní stavba vláken kolagenu a krystalů karbonofosfátu vápenatého dodává kostem pevné konstrukční a mechanické vlastnosti. Na druhé straně malá plocha povrchu nepatrných krystalů, a tedy velký měrný povrch, je příčinou jejich velké povrchové reaktivnosti, což podporuje úlohu minerálu působícího v lidském těle jako rezervoár vápníku. To znamená, že karbonofosfát vápenatý v kostech se může buď tvořit, krystalizovat, nebo naopak je spíše resorbován, rozpouštěn. Osteoporóza vzniká tehdy, když rychlost resorpce z kostí je větší než rychlost tvorby kostí (krystalizace karbonofosfátu vápenatého). Složení, velikost krystalů a stav minerální karbonofosfátové fáze v kostech kolísá s věkem člověka a s chemickými reakcemi v jeho těle probíhajícími. Naproti tomu nanokrystaly apatitu v zubech, spojené s kolagenem, se vyskytují v dentinu (vnitřní část zubů), kdežto sklovina na povrchu zubů je tvořena podstatně většími (v mikronech) a lépe uspořádanými krystaly apatitu (v nichž je méně iontových náhrad, vakancí nebo dalších strukturních defektů), spojenými s proteinem amelogeninem. Zuby během života nejsou normálně resorbovány a ničeny kromě patologického rozpadu nebo při tvorbě kazů. Proto také mechanismus růstu zubů je jiný než růstu kostí.

V kapitole "reakční kinetika" zmiňuje autorka další oblast interdisciplinárního výzkumu. Interakce minerálů s rozpuštěnými anorganickými druhy probíhají dynamicky, takže je důležité detailněji studovat rychlosti a směry reakcí. Tak třeba silikátová biokeramika o určitém chemickém složení se rozpouští po implantaci do kosti pacientova těla, uvolňuje se z ní Ca^{2+} a kyselina křemičitá a na povrchu implantátu se vysráží vrstva hydroxylapatitu. Tato novotvořená vrstva apatitu zajišťuje pevnější vazbu mezi kostí a implantátem a zkrátí pooperační regenerační dobu. Rychlost toku krevního plasmatu na povrchu silikátového biokeramického ortopedického implantátu má vliv na rychlost rozpouštění silikátu a na rychlost tvorby vrstvy hydroxylapatitu. Uvedené reakce ovlivňují kvalitu vazby mezi kostí a implantátem a také životnost implantátu v těle pacienta. Proto je třeba dalšího výzkumu k lepšímu poznání rychlosti proudění krve v kapilárách u lidí různého věku, zdravotních stavů, během různých činností atd. Nechybí ani zmínka o potřebě dalšího interdisciplinárního studia heterogenních reakčních mechanismů při patologické mineralizaci oxalátem vápenatým v ledvinových kamenech a při vysrážení

krystalů kyseliny močové v kloubech nemocných dnou (pakostnicí).

Autorka zdůrazňuje, že "lékařský mineralog a geochemik" ("medical mineralogist and geochemist") je nucen používat ve spolupráci s lékařem a molekulárním biologem nebo biochemikem impozantní množství metod a přístrojů při studiu minerálních fází v lidském těle a reakcí v nich nebo na jejich povrchu probíhajících v různých časových, prostorových a hmotnostních měřítkách. Podstatnou úlohu při výzkumu reakcí biominerálů nebo inhalovaných minerálů v lidském těle hraje jejich reaktivní, měrný povrch. Ukázalo se však, že hodnota měrného povrchu stanovená známou BET metodou (sorpce plynného N₂ nebo Ar) není dostatečně spolehlivá pro vysvětlení studovaných otázek. [S podobnými potížemi jsme se setkali při stanovení měrných povrchů u bobtnavých jílových minerálů metodou BET. Zkušený argilolog se rychle orientuje v této oblasti výzkumu a zvolí jinou, optimální metodu. J. K.]

[Poznámka: Rozsáhlejší výtah úvodního článku má především inspirovat k podobné interdisciplinární spolupráci v České republice. Je velká škoda, že se dosud u nás nenašel investor nebo sponzor, který by umožnil strategický moderní výzkum tuzemských léčivých bahen. Naše lázeňské lékařství by takový výzkum k podpoře dalšího rozkvětu a mezinárodního věhlasu příslušných lázní v České republice snad uvítalo. V hranatých závorkách přímo v textu rozšířeného výtahu jsou uvedeny další moje osobní poznámky.]

Jiří Konta

Boskey A.L. (2007): **Mineralization of bones and teeth.** - Elements, **3**: 385-391.

Autorka působí v Hospital for Special Surgery, která je spojena s Weill Medical College of Cornell University v New Yorku, USA. Vývoj vnějších skeletů (schránky, šupiny etc.) organismů někdy před 500-600 miliony let, během "biogenní exploze" v kambriu, je uchován ve fosilních zbytcích organismů v sedimentárních horninách. Následující vývoj vnitřních skeletů (kosti a zuby) poskytl obratlovcům větší pohyblivost a podstatně zlepšil mechanické vlastnosti jejich těl. Kosti a zuby chrání vnitřní měkké orgány, dovolují zvýšenou pohyblivost, umožňují rozmělnění potravy, usnadňují další mechanické funkce a kosti jsou pohotovým zdrojem klíčových regulačních biogenních anorganických iontů (Ca²⁺, Mg²⁺ a PO₄³⁻). Chrání také miliony buněk a růstové faktory, které kontrolují vlastnosti tkání. Velikost a tvar kostí odpovídají jejich funkcím.

Stále se zdokonalující detailní výzkum je absolutní nutností. Pozornost je věnována struktuře, minerálnímu a chemickému složení kostí, zubů a procesům v nich probíhajícím. Minerální fosfát vápenatý, blízký hydroxylapatitu, je v živém těle spojen mezerní hmotou (matrix) proteinů. Fyzikální a chemické vlastnosti krystalů "bioapatitu" se však liší od vlastností "geologického" hydroxylapatitu. "Bioapatit" musí totiž především plnit biologické funkce kostí a zubů. Současné biochemické studie poskytují stále další informace jednak o faktorech řídicích tvorbu a růst krystalů bioapatitu, jednak o změnách v mineralizačním

procesu vedoucím k nemocem kostí, včetně osteoporózy. Moderní spektroskopické a mikroskopické metody a interdisciplinární spolupráce umožňují detailnější studium změn ve vlastnostech krystalů a otvírají cestu vývoji nových terapií. Tab. 1 shrnuje informace o hlavních buňkách (chondrocyty, osteoblasty, osteocyty, osteoklasty, odontoblasty, cementoblasty a ameloblasty) v minerálních stavbách obratlovců. V tab. 2 je přehled typických minerálních změn při nemocech kostí a zubů u lidí různého věku a pohlaví ve srovnání se stavem u zdravých lidí (popis nemoci, četnost nemoci, růst nebo pokles obsahu biominerálu, velikost krystalů biominerálů a další znaky).

Jiří Konta

Jones J.R., Gentleman E., Polak J. (2007): **Bioactive glass scaffolds for bone regeneration.** - Elements, **3**: 393-399.

První dva autoři pracují v Department of Materials, Imperial College v Londýně, třetí autor v Tissue Engineering and Regenerative Medicine Centre, Imperial College v Londýně, UK. Článek informuje o potřebě nových materiálů, které by co nejlépe podporovaly regenerační mechanismy a vznik hojivých tkání. Předpokládá se, že pórovité struktury nových implantačních materiálů jsou nutné pro trojrozměrný růst tkáně. Diskutují kostní regeneraci a požadavky na stavbu vhodných implantačních materiálů. Bioaktivní skla (systém CaO-Na₂O-SiO₂-P₂O₅) se uplatňují jako vhodné materiály, neboť stimulují kostní buňky ke tvorbě nové kostní tkáně a podporují vazbu umělého materiálu s kostí i s měkkými tkáněmi. Dále jsou podrobně vysvětleny vlastnosti hutného bioskla a pórovitého bioskla (sintrovaného nebo vyrobeného "sol-gel foaming" procesem z pěnovité skelné suspenze) a jejich výroba. V ternárním diagramu CaO-Na₂O-SiO₂ je vyznačena oblast nejvhodnějšího chemismu bioaktivního skla.

Jiří Konta

Quiquampoix H., Burns R.G. (2007): **Interactions between proteins and soil mineral surfaces: Environmental and health consequences.** - Elements, **3**: 401-406.

Q. z ústavu Biochimie du Sol et de la Rhizosphère Equipe Protéines dans l'Environnement, INRA, Montpellier, Francie, a B. z vysoké školy School of Land, Crop and Food Sciences, The University of Queensland, Brisbane, Austrálie, napsali článek o proteinech a jejich vazbách na povrchu jílových minerálů v půdách. Proteiny jsou významné sloučeniny v biochemických cyklech terestrických ekosystémů. Tak například mohou být zdrojem dusíku rostlinám a půdním mikroorganismům, uplatňují se při štěpení bílkovin a při amonifikaci. Mimobuněčné enzymy, uvolněné v půdách, jsou důležitými katalyzátory při mobilizaci uhlíku, dusíku, fosforu a síry z makromolekulární organické hmoty. Proteiny jsou významné také v nových výzkumných tématech životního prostředí, jako třeba při studiu zásobárny půdního uhlíku, nebo horizontálního přenosu spongiiformní encefalopatie (zánět mozku) a možných negativních

vlivů insekticidních toxinů uvolněných z rostlin, ošetřených prostředky hubícími hmyz. Na třech obrázcích jsou znázorněny reakce a mechanismy interakcí mezi povrchem jílových minerálů, půdní organickou hmotou a půdními mikroorganismy.

Jiří Konta

Fubini B., Fenoglio I. (2007): **Toxic potential of mineral dusts.** - Elements, 3: 407-414.

Autoři z Center "G. Scansetti" for Studies on Asbestos and Other Toxic Particulates a z ústavu Dipartimento di Chimica IFM, Università degli Studi di Torino v Itálii, popisují hlavní faktory studované v toxikologii vdechovaných částic. Zejména podrobněji vysvětlují, jak se chovají částice SiO₂ a asbestů. Důkladně je rozebrán vliv tvaru, velikosti a reaktivity povrchu vdechovaných minerálních částic. Z fyzikálních a fyzikálně chemických vlastností jsou toxicky závažné: vláknitý či jehličkovitý tvar částic, v případě SiO₂ působí zhoubně krystalické formy, nejčastěji křemen, kdežto amorfní SiO₂ působí podstatně mírněji; ostré hrany tříškových minerálních částic, povrchové defekty a nábojově nevyrovnané ionty na lomných plochách a hranách v přerušovaných vazbách způsobují větší reaktivitu povrchu a tím i toxicitu minerálních částic; volné radikály na povrchu minerálních i organických částic mají zvlášť silné toxické účinky, neboť mohou např. způsobit mutace DNA, což je jeden z prvních kroků ke vzniku rakoviny. Významný je také poměr hydrofilnosti ku hydrofobnosti minerálních částic, ovlivňující adsorpci fosfolipidů a proteinu, což generuje poruchy v buňkách membrán a adhezi buněk. V dalším výzkumu se studuje rozpustnost a tedy "biopersistence" vdechovaných minerálních částic a jak tyto reakce probíhají v lidském těle. Autoři podrobněji referují o dalších nebezpečných minerálních částicích, k nimž patří vulkanický popel o vysokém obsahu oxidů železa, všechny vláknité nebo jehličkovité silikáty (nemoc asbestóza), třeba i zeolit erionit (K,Na,Mg,Ca-zeolit) a fluoro-edenit (Na,Ca,Mg-alumosilikát s fluorem); toxické jsou extrémně jemné nanočástice některých inertních látek (TiO₂, uhlík), kdežto v hrubších, třeba mikronových částicích jsou neškodné.

Jiří Konta

Wesson J.A., Ward M.D. (2007): **Pathological biomineralization of kidney stones.** - Elements, 3: 415-421.

První autor z Nephrology Division, Medical Center and the Medical College of Wisconsin, Milwaukee, a druhý z Molecular Design Institute, Department of Chemistry, New York University, New York, USA, se věnují detailnímu krystalografickému výzkumu ledvinových kamenů, jež se vyskytují jako agregáty mikrokystalů monohydrátu oxalátu vápenatého (COM = calcium oxalate monohydrate, CaC₂O₄.H₂O, monoklinická fáze). Patologické chování COM je zcela odlišné od chování dihydrátu oxalátu vápenatého (COD = calcium oxalate dihydrate, CaC₂O₄.2H₂O), což je tetragonální minerální fáze běžně se vyskytující ve vyprázdněné moči. COD se vyskytuje méně často v ledvinových kamenech a dokonce chrání ledviny proti vzniku COM kamenů. Jsou tu i fotografické snímky

agregátů brushitu a struvitu. Základní rozdíly mezi oběma hydráty oxalátu vápenatého jsou znázorněny na několika obrázcích: makroskopické a mikroskopické fotografie agregátů, rozdíly v krystalografii COM a COD, rozdíly v atomární krystalové struktuře COM a COD, odlišné sorpční vlastnosti různých ploch obou druhů dokonale vyvinutých mikrokystalů, přesný popis různých krystalových ploch COM a COD a jejich odlišná adhezní síla vůči organickým makromolekulám, které podporují agregaci a tvorbu kamenů. Nejvýznamnější část tohoto výzkumu spočívá ve zjištění, že velmi běžná plocha (100) na patologických krystalech COM je nejvíce adhezivní (s největší přilnavostí organických makromolekul), kdežto velmi běžná plocha (101) na "přívětivě se chovajících" krystalech COD se vyznačuje minimální přilnavostí vůči organickým makromolekulám v moči.

[Závěrečná kritická poznámka: V člancích o kostech a zubech postrádám zmínku o frankolitu a dahllitu a o úloze fluoru v krystalové struktuře "bioapatitu".]

Jiří Konta

ODBOBNÝ SEMINÁŘ „ Metakaolin 2008 “

Jako loni, také letos, se dne 20. 3. 2008 konal na Stavební fakultě VUT v Brně seminář zaměřený na problematiku výzkumu a využití metakaolinu. Pořadatelem byla za spolupráce Stavební fakulty a Ústavu chemie VUT v Brně paní Prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc., která tyto semináře organizuje.

Seminář byl rozdělen do tří částí.

První byla věnována výzkumu a využití metakaolinu ve stavebnictví a chemickém průmyslu. Druhá část byla věnována využití metakaolinu v geopolymerních systémech a třetí část byla věnována aplikacím metakaolinu v betonech.

Na semináři bylo předneseno 14 příspěvků z vědeckovýzkumných a komerčních pracovišť z celé České republiky např. (VUT Brno, ČVUT Praha, VŠCHT Praha, Pracoviště AV ČR v.v.i., VÚAnCH a.s. Ústí nad Labem, České lupkové závody a.s., EKONARD s.r.o., Lias Vintřov k.s.) a další. Polední přestávky využili všichni účastníci k výměně informací a názorů na své práce, popřípadě hledali nové možnosti spolupráce.

Byly předneseny dva příspěvky členů České společnosti pro výzkum a využití jílu:

Fuitová L., Herzogová L., Doušová B., Koloušek D., Machovič V., Lhotka M., (VŠCHT Praha), Grygar T. (ÚACH AV ČR v.v.i. Řež u Prahy): *Sorpce oxoaniontů arsenu a selenu na Fe – modifikované metakaoliny.*

Hájek P., (ÚSMH AV ČR v.v.i.), Koloušek D., Andertová J. (VŠCHT Praha): *Geopolymerní reakce metakaolinu pro přípravu zeolitu A.*

Ze všech přednesených příspěvků byl rovněž sestaven sborník.

V závěru semináře vyzdvihla hlavní organizátorka úroveň a hodnotu těchto akcí, neboť takových jednání, kdy si své zkušenosti mohou vyměnit jak pracovníci akademických, tak komerčních pracovišť, není mnoho. Z tohoto důvodu, jak nám sdělila paní profesorka, se bude snažit zorganizovat tento seminář opět příští rok. Zároveň jsme v průběhu semináře informovali

účastníky o konání 18. jílové konference v České republice v Zátoušských Dvorech u Českého Krumlova. Paní profesorka Rovnaníková nám přislíbila rozeslání informací o této konferenci všem zúčastněným. Tímto jí děkujeme a těšíme se na další seminář.

Pavel Hájek

RNDr. FRANTIŠEK VALÍN, CSc. IN MEMORIAM



Všechny nás překvapila zpráva o úmrtí RNDr. Františka Valína, CSc., který odešel z tohoto světa 28. února 2008 zcela neočekávaně po krátké nemoci ve věku 77 let.

Dr. František Valín se narodil v Praze dne 14. prosince 1931. Jinošská léta strávil v Neratovicích u Prahy a středoškolské vzdělání absolvoval na gymnasiu v Kralupech, kde rovněž odmaturoval. Studium geologie ukončil v roce 1954 na pražské Karlově univerzitě, kde též získal vědeckou hodnost kandidáta geologických věd.

Celou svoji aktivní profesionální činnost prováděl na pracovišti Ústředního ústavu geologického v Praze, kde se zapojil do výzkumu permokarbonských uloženin hlavně v Podkrkonoší a vnitrosudetské pánvi. Zaměřil se z velké části svého studia na petrografickou charakteristiku hornin. Podílel se na výzkumu sedimentů a vulkanoklastického materiálu. Pro svoji práci využíval laboratorních metod. To byla styčná oblast naší vzájemné spolupráce na základě minerální charakteristiky zejména v rentgendifrakční technice. Byl dlouholetým členem naší jílové skupiny a ztrácíme v něm významného spolupracovníka věnujícího se aplikacím, jež jsou předmětem naší odborné činnosti. Dr. Valín studoval zdrojové oblasti klastických materiálů zmíněných regionů. Byl jedním z prvních, kdo se pokusil určit směr transportu podle orientace valounů ve slepencích a snažil se zjistit prostředí vzniku těchto hornin.

V pozdějších letech se zúčastnil zahraničních expertíz. Bylo to kratší dobu v Iráku a pak několik let v Maroku. Díky jazykovým znalostem byl platným členem české expertní skupiny, jež v uvedených oblastech pracovala v rámci zahraniční firmy Polytechna. V Maroku se pak stal jejím styčným referentem jako zaměstnanec zahraničního oddělení Ústředního ústavu geologického. Po

návratu se stal vedoucím oddělení mladšího paleozoika.

Po odchodu do penze pracoval ještě v Informačním středisku Pražského hradu.

Vedle odborných aktivit vzpomínám i na spoluúčast při budování našich obydlí, kdy několik let trvající svépomocnou výstavbou jsme zajišťovali bydlení svých rodin.

Fando, zůstáváš trvale ve vzpomínkách svých kolegů a přátel.

Karel Melka

NOVÍ ČLENOVÉ

Česká společnost pro výzkum a využití jílu má v současné době po vyškrtnutí neplatičů celkem 83 individuálních členů a vítá deset nových členů, kteří podali své přihlášky v období mezi 22. 04. 2005 a 16.04.2008:

Křestní jméno, příjmení, přesná adresa:

Ing. Roman Slavík, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám.T.G.Masaryka 275, 760 01 Zlín

Ing. Barbora Doušová, CSc., ÚCHPL, VŠCHT, Technická 5 166 28 Praha 6

RNDr. Ivan Turnovec, Na Kamenci 1755, 511 01 Turnov

RNDr. Alexandr Martaus, ÚCHPL, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

Ing. František Jezdinský, Gothardská 3, 160 00 Praha 6

Pavel Baxa, Vojtěšská 5, 110 00 Praha 1

Mgr. Soňa Peikerová, Gekon s.r.o., Na Jarově 2, 130 00 Praha 3

Doc. Ing. Petr Praus, Ph.D., FMMI, VŠB-TU Ostrava, 17.listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba

Mgr. Petr Kovář, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2

Ing. Karla Barabaszová, Ph.D., VŠB - Technická univerzita Ostrava, Centrum nanotechnologií, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba

Martin Šťastný

NOVÁ KNIHA

V letošním roce vychází v nakladatelství Springer v sérii Encyklopedie věd o Zemi „**Encyclopedia of Soil Science**“ editovaná Wardem Chesworthem, emeritním profesorem geochemie na Univerzitě Guelph, Ontario, Kanada. Encyklopedie má celkem 902 stran, 510 obrázků (z toho 50 barevných), ISBN 978-1-4020-3994-2. Publikace je určena široké odborné veřejnosti zajímající se o půdy. Publikace poskytuje obsáhlé abecední zpracování základních hesel z pedologie v jednom svazku. Kniha obsahuje asi 160 odborných článků pokrývajících hlavní aspekty půdní fyziky, chemie, biologie, technologie, geneze, morfologie a klasifikace. Seznamuje nás s rostoucím využitím půd pro světovou produkci potravin, stavebních materiálů a s požadavkem lepšího globálního pochopení půd a jejich procesů. Tyto vůdčí články jsou doplněny 430 definicemi obecných termínů v pedologii.

V krátké době je to již druhá taková publikace týkající se půd. První vyšla v roce 2002 pod stejným názvem, ale editovaná Rattan Lal a vydalo ji

nakladatelství Marcel Dekker, počet stran: 1476, ISBN: 082470634X a její druhé vydání v roce 2006 vyšlo v nakladatelství CRC Press, počet stran: 1923, ISBN: 0849350530.

Martin Šťastný

18. JÍLOVÁ KONFERENCE V ČESKÉ REPUBLICCE

29. září - 1. října 2008

Sporthotel Zátoň, Zátoňské Dvory u Českého Krumlova

Česká společnost pro výzkum a využití jílů pořádá svou 18. konferenci o jílové mineralogii a petrologii, nově nazvanou 18. jílová konference v České republice. Spolupořadatelem tohoto setkání je Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i. a podnik LB Minerals.

Témata konference

- A) Fylosilikáty v sedimentotvorných procesech
- B) Kritické hodnocení dvou nových příruček o jílových minerálech a jílech a diskuse o nich
- C) Využití jílových materiálů v tradičních a moderních technologiích
- D) Využití metakaolinu, geopolymerů a stavebních materiálů

Součástí konference jsou i exkurze

Gotické, renesanční a barokní historické budovy, včetně zámku a jejich stavební kameny v Českém Krumlově, keramické jíly a ložisko diatomitu, lokalita vitavínů, grafitový důl.

Konferenčními jazyky jsou angličtina, čeština.

Důležité termíny:

- Definitivní přihlášky do 30.5.2008
- Druhý cirkulář - 15.5.2008
- Příjem abstraktů do 30.5.2008
- Platba poplatku do 30.6.2008
- Třetí cirkulář - srpen 2008

Publikace

Všichni registrovaní účastníci konference obdrží knihu abstraktů, která vyjde jako 39. číslo našeho informačního bulletinu Informátora. Na konferenci každý účastník obdrží ještě exkurzního průvodce a seznam účastníků. Vybrané příspěvky budou uveřejněny v plném znění ve sborníku, který vyjde v recenzovaném periodiku *Acta Geodynamica et Geomaterialia* na jaře 2009. Rukopisy ve kvalitní angličtině je třeba odevzdat během konference nebo těsně před ní. Úprava abstraktů a rukopisů v elektronické podobě bude oznámena ve 2. cirkuláři.

Přihlášky a ubytování

Konferenční poplatek činí 4.500,- Kč (v něm jsou zahrnuty obědy, večeře, exkurze a konferenční písemnosti včetně sborníku). Ubytování bude přímo v místě konání konference v hotelu Zátoň. Cena ubytování je 1.080,- Kč/osoba/noc, které si každý účastník hradí sám a zahrnuje snídaní a využití veškerého sportovního zázemí. Podrobnosti k celé konferenci i s pokyny pro psaní abstraktů a publikací bude ve 2. cirkuláři.

Martin Šťastný

Možnosti zapojení malých a středních podniků a výzkumných organizací do 7. rámcového programu EU: Nové impulzy k posílení inovací a aplikovaného výzkumu v ČR

Sedmý rámcový program Evropského společenství pro výzkum, technologický rozvoj a demonstrace (7. RP; www.fp7.cz), který byl ustaven Evropským parlamentem a Radou na léta 2007-2013, sleduje jako hlavní strategický cíl zajistit, aby EU zaujala ve vědě a výzkumu vedoucí světové postavení. Značný důraz je v tomto novém programu kladen rovněž na aktivní zapojení malých a středních podniků (MSP; < 250 zaměstnanců). V rámci celé EU sice MSP početně tvoří skoro 99% všech evropských firem, ale jejich inovační schopnosti jsou často omezené v důsledku nedostatečného sepětí s aplikovaným výzkumem, ať již z důvodů absence vlastních výzkumných kapacit, nebo potřebného kapitálu.

Nové možnosti pro výhodné zapojení MSP se v 7. RP nyní otevírají zejména v klíčové oblasti „Výzkum ve prospěch MSP“, která je součástí zvláštního programu „Kapacity“, s navrhovaným celkovým rozpočtem na léta 2007-2013 ve výši 1 336 mil. €. Projekty tohoto typu probíhají tak, že skupina několika evropských MSP, většinou z jednoho oboru, společně zformuluje a zadá výzkumný úkol nebo téma, jež bezprostředně souvisí s jejich praktickými výzkumnými a vývojovými problémy, nebo s inovačními potřebami. Takto definovaný, zcela konkrétní výzkumný úkol potom vyřeší „na klíč“ kvalifikované evropské výzkumné instituce a získané výsledky předají zpět MSP, které se automaticky stávají výhradními vlastníky získaných výsledků. MSP rovněž ověřují nebo testují dosažené výzkumné výsledky v praxi. Řešitelské konsorcium musí být tvořeno nejméně třemi nezávislými MSP ze tří zemí EU a nejméně dvěma výzkumnými organizacemi. Schválené projekty probíhají obvykle 1-2 roky a jejich rozpočet se typicky pohybuje v rozmezí 0,5 – 1,5 mil. €. Hlavních výhod daného schématu, které stimuluje praktickou spolupráci MSP a výzkumných organizací, je několik. Jednak, tematika předkládaných projektů není prakticky nijak omezena a řídí se pouze inovačním a technologickým přínosem daného výzkumu pro MSP. Navíc, jsou tyto projekty velmi výhodně financovány Evropskou komisí - související náklady jsou MSP hrazeny obvykle ze 75%, zatímco v případě výzkumných institucí ze 100%. Jak MSP, tak i výzkumné organizace mohou prostřednictvím programu „Výzkum ve prospěch MSP“ získat nové mezinárodní zkušenosti, rozvinout podstatné obchodní a technologické kontakty, inovovat za peníze EU a zvýšit tak svoji konkurenceschopnost na evropském trhu. Dosavadní zkušenosti z předchozího 6. RP a z již uzavřených výzev 7. RP naznačují, že české MSP a výzkumné organizace vykazují poměrně slušnou, asi 12% úspěšnost v počtu schválených projektů, v nichž se nejčastěji zapojují jako spoluřešitelé.

Usnadnit další zapojení domácích institucí, jak MSP, tak i výzkumných organizací, do 7. RP i do dalších rámcových programů EU, si klade za cíl

nový projekt BISONet (BusinesS and InnOvation Support Network for the CR), koordinovaný Technologickým centrem AV ČR, který je součástí celoevropské sítě Enterprise Europe Network (<http://www.enterprise-europe-network.cz>, resp. http://www.enterprise-europe-network.ec.europa.eu/index_eu.htm). V rámci ČR, integruje BISONet služby jedenácti regionálních institucí, s cílem poskytovat komplexní podpůrné informační, právní a jiné služby pro podniky, organizace i jednotlivce, v oblastech souvisejících s evropským obchodem, inovačním podnikáním, transferem pokročilých technologií a aplikovaným evropským výzkumem obecně, zejména ve vztahu k rámcovým programům EU.

Česká společnost pro výzkum a využití jílu, která ve svých řadách sdružuje oborově podobně zaměřené představitele řady národních MSP i výzkumných organizací, by mohla představovat ideální prostředí pro vznik řešitelského konsorcia, jež by v rámci výše zmíněných nových schémat 7. RP mohlo efektivně řešit široké spektrum výzkumných úkolů spojených s inovačními potřebami MSP, mj. v oblasti vývoje a výroby keramiky, skla, netradičního využití jílových surovin, vývoje nanomateriálů, nových komplexních materiálů využívajících jílové složky apod.

Václav Suchý

AKTUALITY

33. Mezinárodní geologický kongres

Oslo, Norsko

6. - 14. srpna 2008

Kontaktní adresa:

www.33igc.org

Thomas Heftyesgt. 2,

P O Box 2694 Solli, No 0204 Oslo

Phone: +47 2256 1930

Fax: +47 2256 0541

E-mail: secretariat@33igc.org

Homepage: <http://www.congrex.no>

EUROSOIL Congress

Soil-Society-Environment

Vídeň, Rakousko

25.-29. srpna 2008

Kontaktní adresa:

Winifred E.H. Blum

E-mail: winifred.blum@boku.ac.at

Homepage: www.ecsss.net/congress.htm

4. mezinárodní konference FEZA

Zeolity a související materiály: Trendy, cíle a výzvy

Univerzita Pierre a Marie Curie, Paříž

2. - 6. září 2008

Kontaktní adresa:

Pr. Antoine Gédéon

FEZA 2008 UPMC, laboratoire SIEN

4, place Jussieu, case 196

75252 Paris cedex 05- France

e-mail: feza2008@ccr.jussieu.fr

12. pedologické dny

„Antropogenní zatížení půd“

Kostelec nad Černými Lesy, Česká republika

16.-17. září 2008

Kontaktní adresa:

Ing. Marcela Rohošková, PhD.

E-mail: rohokova@af.zcu.cz

www.pedologie.cz

GeoMod2008

Florence, Itálie

22. - 24. 9. 2008

Kontaktní adresa:

info@geomod2008.org

Phone: +39 055 685233

Fax: +39 055 685493

www.geomod2008.org

4. středoevropská jílová konference MECC'08

Zakopané, Polsko

22. - 27. září 2008

Kontaktní adresa:

Katarzyna Gorniak

AGH University of Science and Technology

Al. Mickiewicza 30

60-59 Krakow - Poland

e-mail: gorniak@agh.edu.pl

18. jílová konference v České republice

(výzkum jílových minerálů, jílu a dalších jílových akumulací)

Zátoňské Dvory- Český Krumlov, Sporthotel Zátoň

28.9. - 3.10.2008

Kontaktní adresa:

CLAYS

Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i.

V Holešovičkách 41

182 09 Praha 8

e-mail: stastny@irsm.cas.cz

14. mezinárodní jílová konference (AIPEA)

Micro et nano: Scientiae Mare Magnum

Castellana Marina, Itálie

14. - 20. června 2009

Kontaktní adresa:

www.14icc.org

e-mail: sessions@14icc.org

Vydává:

Česká společnost pro výzkum a využití jílu

Registrační číslo: MK ČR E 17129

Editor:

RNDr. Martin Štastný, CSc.

Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR

V Holešovičkách, 41

182 09 Praha 8 - Libeň

tel.: 266 009 262, 410 fax: 268 866 45

e-mail: stastny@irsm.cas.cz

Členové redakční rady:

Prof. RNDr. Jiří Konta, DrSc.

RNDr. Karel Melka, CSc.

RNDr. Miroslav Pospíšil, Ph.D.

Technický redaktor:

Jana Šreinová

Vychází 7. 5. 2008

Tištěná verze: ISSN 1802-2480

Internetová .pdf verze: ISSN: 1802-2499