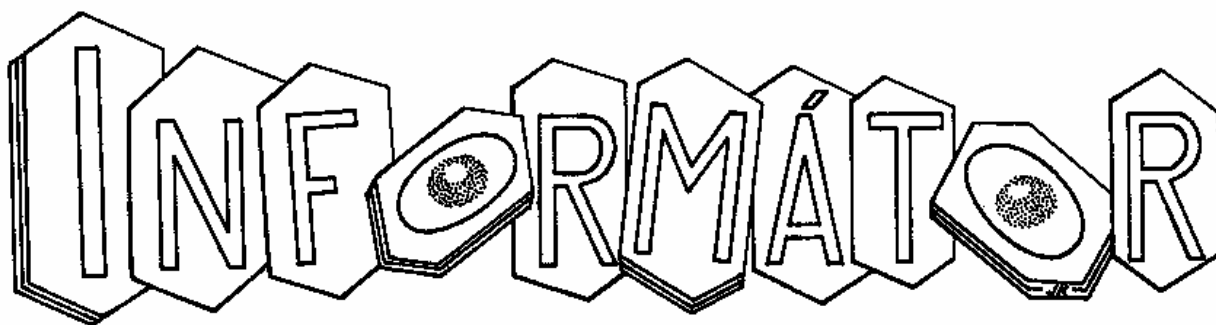




ČESKÁ SPOLEČNOST PRO VÝZKUM A VYUŽITÍ JÍLŮ

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 45

Květen 2011

SLOVO EDITORA

Vážení přátelé,

právě před dvaceti lety, v květnu roku 1991, vyšlo první číslo Informátora, které oznamovalo vznik samostatné československé Společnosti pro výzkum a využití jílu a ukazovalo směr, kterým by se měla Společnost ubírat a zároveň členy seznámilo s tím, co bude obsahovat. Od té doby prošel Informátor mnoha změnami, jak personálními, tak obsahovými. Od roku 2006 má ISSN a zároveň v letošním roce žádáme o jeho zařazení do databáze časopisů. Dnes v ruce držíte již jeho 45. číslo.

Společnost nyní žije velmi aktivním životem, výbor je zaměstnán přípravami 19. jílové konference v České republice, začínají přípravy organizace 6. středoevropské konference, která se bude konat v Průhoncích příští rok. Předseda Společnosti letos odjíždí na EUROCLAY do Turecka, kde se bude prezentací naší Společnosti ucházet o přidělení konání této celoevropské konference v roce 2015. Úspěšně se také rozvíjejí webové stránky, které jsou často navštěvovány. V souvislosti s našimi stránkami nás oslovila Národní knihovna ČR, která je považuje za kvalitní zdroj, který by měl být uchován do budoucna a stát se součástí českého kulturního dědictví. Na základě uzavřené smlouvy jsou nyní webové stránky sledovány Národní knihovnou České republiky v rámci kulturního dědictví ČR. Tolik asi v kostce o dvacetileté existenci našeho bulletinu. Těším se na další spolupráci s Vámi, jak členy naší Společnosti, tak i dalšími příznivci výzkumu a využití jílové hmoty. Doufám, že všichni společně budeme i nadále zvyšovat kvalitu našeho Informátora.

Na závěr svého slova ještě upozorňuji na **uzávěrku podzimního čísla, která je 5. 10. 2011.**

Všechna dosud vyšlá čísla a další informace jsou na webových stránkách Společnosti na adrese: **www.czechclaygroup.cz**

Na úplný závěr slova editora přeji všem našim čtenářům krásné a pohodové léto.

*Martin Šťastný, editor
Geologický ústav AV ČR, v.v.i.
Rozvojová 269
165 00 Praha 6
tel.: 233087233
e-mail: stastny@gli.cas.cz*

OBSAHY PŘEDNÁŠEK JARNÍHO SEMINÁŘE

Na semináři České společnosti pro výzkum a využití jílu, který se konal dne 25. 11. 2010 v posluchárně Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 41, Praha 8, byly předneseny dvě přednášky, jejichž znění dnes nově přinášíme v podobě odborných článků.

INTERKALACE POLÁRNÍCH MATERIÁLŮ DO STRUKTURY MONTMORILLONITU

Jaromír Dlouhý¹⁾, Petr Duchek¹⁾, Milena Špírková²⁾

¹⁾ Západočeská Univerzita v Plzni, Fakulta strojní, Univerzitní 22, 306 14 Plzeň, Česká Republika

²⁾ Ústav makromolekulární chemie AV ČR v. v. i., Heyrovského nám 2, 162 06 Praha, Česká Republika

Abstrakt: Modifikace jílových minerálů organickými kationty a tvorba kompozitů typu jíł/polymer dovoluje vytvářet materiály s perspektivními kombinacemi vlastností. V prezentovaném výzkumu se jedná zejména o tvorbu životního prostředí neškodných, odbouratelných materiálů s dobrými mechanickými či fyzikálními vlastnostmi. Jílové minerály, jakožto přírodní a široce dostupný materiál pro tvorbu nanokompozitů, jsou ideální strukturou použitelnou pro tvorbu hybridních materiálů, které v sobě spojují vlastnosti organické matrice a minerální výztuže. Pro tento účel byl použit jílový minerál montmorillonit (MMT). Popsaná syntéza organicky modifikovaného montmorillonitu (OMMT) byla provedena s cílem získat OMMT vhodný pro provádění dalších reakcí v mezivrstvi. Byla provedena rovněž syntéza nanokompozitů sodného MMT se syntetickou polymerní maticí (polyethylenglykol PEG) a přírodní maticí (termoplastický škrob – TPS).

Klíčová slova: montmorillonit, polyethylenglykol, škrob, interkalace, nanokompozity

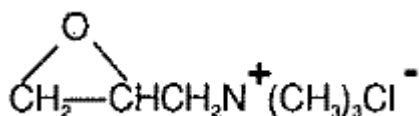
Úvod

Jílové minerály jsou používány desítky let jako plnivo do plastických hmot. Od 80. let 20. stol. se začíná významně prosazovat vývoj nanokompozitních materiálů typu jíł/polymer, jejichž podstata tkví v exfoliaci jílového minerálu v polymerní maticí. Pro syntézu anorganicko/organických hybridů je zpravidla nutné připravit organicky modifikovaný montmorillonit (OMMT) výměnou přírodních anorganických kationtů za organické. V předkládaném článku jsou uvedeny výsledky výzkumu z oblasti nových OMMT a z oblasti tvorby jílových kompozitů. Pro tvorbu kompozitů MMT/polymer byly použity hydrofilní polymery, které organickou modifikaci MMT pro svou tvorbu nutně nevyžadují. Jedná se o syntetický polyethylenglykol (PEG) a termoplastický škrob (TPS), tedy škrob s přidávkou plastifikátoru. Cílem tvorby těchto kompozitů bylo v případě PEG zjistit schopnost interkalace jeho řetězců do struktury MMT. U matrice tvořené TPS bylo cílem zlepšit jeho mechanické vlastnosti, neboť materiály na bázi TPS jsou díky své naprosté odbouratelnosti, neškodnosti pro životní prostředí a nízké ceně vhodným kandidátem pro výrobu např. přírodně rozložitelných obalových fólií.

Metodika

Příprava OMMT

Pro experimenty byl využit sodný montmorillonit dodaný firmou Southern Clay Product pod obchodním názvem Cloisite Na (CEC = 0,92 mmol/100g) a kyselé aktivovaný H⁺MMT, dodaný firmou Aldrich (Montmorillonite KSF, CEC = 0,85 mmol/100g). Pro přípravu OMMT byl použit 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chlorid (EMA), jehož struktura je uvedena na Obr.1.



Obr.1 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chlorid

Interkalace EMA kationtu byla provedena ve vodném prostředí. Byly připraveny delaminované suspenze 2g NaMMT ve 100g vody a 1g H⁺MMT ve

100g vody (intenzivně mícháno po dobu 48 hodin). Do těchto suspenzí byl přidán EMA v desetinasobném hmotnostním přebytku oproti uváděné CEC dodaného MMT. Došlo k okamžité flokulaci a suspenze byla míchána ještě po dobu 4 hodin pro zajištění maximální iontové výměny. Iontová výměna byla provedena pro oba druhy MMT v prostředí neutrálním, kyselém (pH = 2) a zásaditém (pH = 12). Pro regulaci pH byla použita kyselina chlorovodíková a hydroxid sodný. Suspenze OMMT byla přefiltrována a 5x promyta destilovanou vodou. Získaný OMMT byl usušen v sušárně a rozetřen ve třecí misce. Analyzován byl pomocí XRD a NMR.

Příprava kompozitů MMT/PEG

Byl použit syntetický polyethylenglykol (PEG) s relativní molekulovou hmotností $M_w = 4000$. Interkalace PEG byla provedena ve vodném prostředí a v tavenině. Při přípravě ve vodném prostředí byl k výše popsané 2%-ní delaminované suspenzi NaMMT přidán za stálého míchání vodný roztok PEG tak, aby vzájemný hmotnostní poměr MMT:PEG byl 1:9. Směsný roztok MMT a PEG byl převeden do Petriho misky a vysušen v sušárně při teplotě 50° C. Po odpaření vody byla z Petriho misky separována fólie kompozitu PEG/MMT, která byla rozezlata pro potřeby XRD analýzy.

Při interkalaci tavným postupem byl PEG roztaven ($T_m = 56^\circ \text{C}$) a jeho tavenina byla udržována na teplotě 80° C. Za stálého míchání do ní bylo přidáno 10 hm.% prášku MMT. Směs byla míchána ještě dalších 60 minut. Poté byla převedena do Petriho misky a ponechána za laboratorní teploty k vychladnutí. Výsledný kompozit PEG/MMT byl rozezlát pro potřeby XRD analýzy.

Příprava kompozitů MMT/TPS

Bramborový škrob byl použit jednak ve své přírodní formě, jednak jako kationizovaný. Jak přírodní, tak kationické škroby byly dodány firmou Lyckebý Horažďovice. Kationizace škrobů byla provedena pomocí EMA, a to připojením molekuly EMA pomocí otevření epoxidového kruhu a jeho navázání na hydroxylové skupiny na řetězci škrobu. Stupeň kationizace škrobů D (tj. poměr kationizovaných glukózových merů ku celkovému počtu glukózových jednotek v řetězci škrobu) byl pro škrob Perlbond 930 D = 0,04 a pro škrob Perlbond 994 D = 0,08. Jako plastifikátor škrobu byl použit glycerol. Jako výztuž byl použit NaMMT.

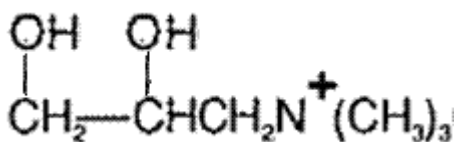
Příprava kompozitu MMT/TPS probíhala ve vodném prostředí. V 700 ml vody o teplotě 80° C bylo za stálého míchání rozpuštěno 70 g škrobu a 30 g glycerolu jako plastifikátoru. Po homogenizaci škrobového roztoku bylo za stálého míchání přidáno takové množství 2%-ní delaminované suspenze, aby poměr MMT:TPS byl 5:95. Rovněž byly připraveny pouze čisté roztoky škrobu a glycerolu. Horký roztok byl po homogenizaci převeden na rovinou desku a vložen do sušárny temperované na 70° C. Po odpaření vody byla z desky separována fólie kompozitu MMT/TPS, případně čistého TPS (pokud nedošlo k přidání suspenze MMT) o tloušťkách v rozmezí 0,3 až 0,6 mm. Fólie byla analyzována pomocí XRD (difraktometr Dron IV) a TEM (JEOL JEM 200CX). Byla rovněž

provedena statická zkouška tahem získaných fólií TPS a kompozitů MMT/TPS na univerzálním zkušebním stroji Zwick/Roell Z005. Byla provedena dle normy ČSN EN ISO 527-3 na zkušebních tělesech tvaru pásku o šířce 20 mm s počáteční délkou mezi čelistmi 100 mm.

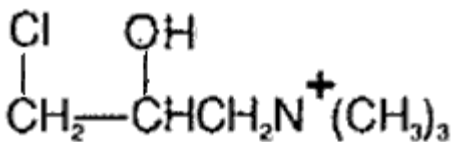
Výsledky

OMMT

OMMT získaný iontovou výměnou kationtů Na^+ , H^+ za EMA kation byl analyzován pomocí XRD pro zjištění roztažení mezivrstev. Pro oba výchozí druhy MMT a pro všechna pH při výměně iontů měl výsledný OMMT vždy stejnou mezilamelární vzdálenost 14,2 Å. Pro zjištění struktury organického kationtu v mezivrstvě byla provedena NMR analýza. Ta ukázala, že epoxidová skupina výchozího EMA kationtu není schopna beze změny absolvovat interkalaci do struktury MMT ve vodném prostředí a hydrolyzuje se. Spektra NMR ukazují přítomnost organického kationtu se dvěma hydroxylovými skupinami (viz Obr. 2). V případě interkalace EMA v kyselém prostředí však NMR ukázalo reakci epoxidové skupiny s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku 3-chloropropandioloého amoniového kationtu (struktura viz Obr. 3).



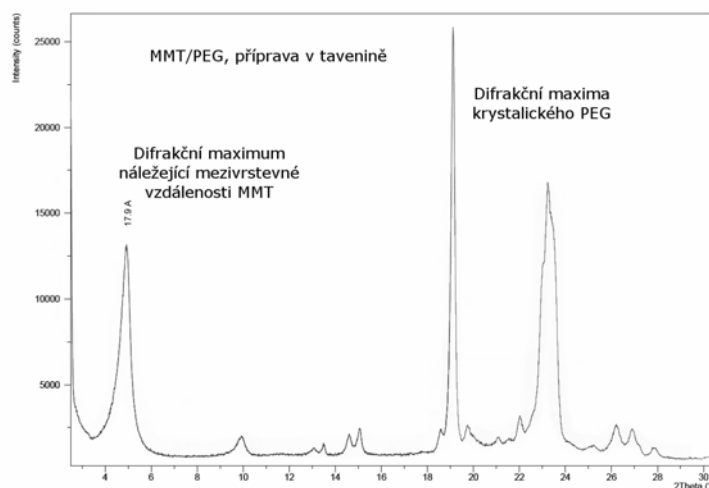
Obr.2



Obr.3

Kompozity MMT/PEG

Získané kompozity MMT/PEG byly analyzovány pomocí XRD pro určení mezilamelární vzdálenosti MMT.

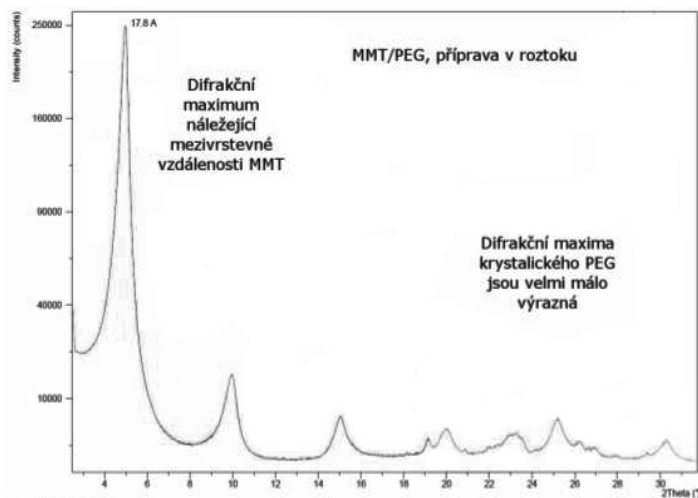


Obr. 5

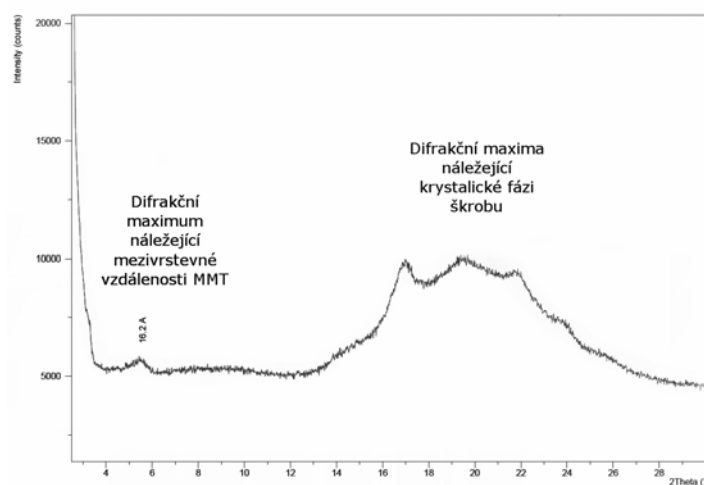
Výsledky (viz Obr. 4 a 5) ukazují, že jak v případě kompozitu připravovaného v roztoku i v tavenině došlo k v podstatě stejnému roztažení mezivrstev z původních 12,01 Å na 17,8 Å resp. 17,9 Å. Tzn., že došlo k interkalaci PEG do prostoru mezivrstev. Připravené materiály se však významně liší krystalinitou matrice. Zatímco matrice v roztoku připraveného kompozitu MMT/PEG je téměř amorfní, kompozit téhož složení utuhnoucí z taveniny vykazuje vysokou krystalinitu, přičemž difrakční spektrum matrice odpovídá čistému PEG.

Kompozity MMT/TPS

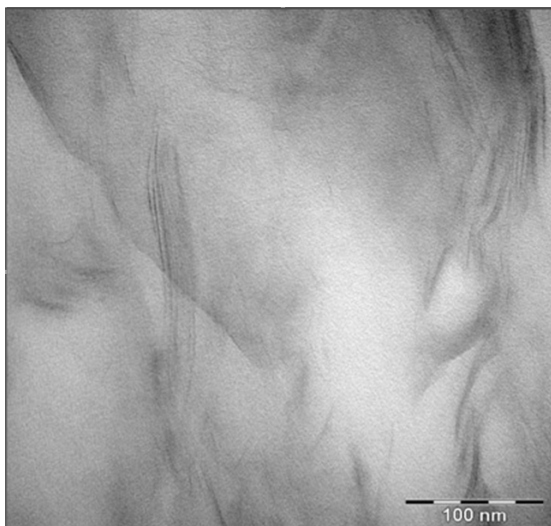
Kompozity MMT/Škrob byly strukturně analyzovány pomocí mikroskopie a XRD. Rentgenová difrakce ukázala přítomnost MMT se zvětšenou mezilamelární vzdáleností z původních 12,01 Å na 16,2 Å (viz Obr. 6 – kompozit MMT/Perlbond 930+glycerol). Na snímku pořízeném pomocí TEM (viz Obr. 7) jsou zřetelně vidět „balíčky“ (taktoidy) MMT, kterým toto difrakční maximum náleží. Zároveň jsou patrné i jednotlivé exfoliované vrstvy MMT. Je tedy možno konstatovat, že došlo k vytvoření exfoliovaného/interkalovaného nanokompozitu.



Obr. 4



Obr. 6



Obr. 7

Mechanické vlastnosti připravených termoplastických škrobů a jejich jílových nanokompozitů byly zjišťovány statickou zkouškou v tahu. Hodnoty pevnosti v tahu a prodloužení při přetržení jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

70g škrobu, 30g glycerolu	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
bramborový škrob	$2,95 \pm 0,23$	$77,2 \pm 13,1$
Perlbond 930	$1,99 \pm 0,06$	$81,1 \pm 8,2$
Perlbond 994	$1,76 \pm 0,12$	$46,6 \pm 9,4$

Tab. 1

66,5g škrobu, 28,5g glycerinu, 5g MMT	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
bramborový škrob	$5,82 \pm 0,168$	$45,1 \pm 5,2$
Perlbond 930	$4,33 \pm 0,17$	$36,4 \pm 1,3$
Perlbond 994	$3,65 \pm 0,21$	$53,2 \pm 1,8$

Tab.2

Diskuse

OMMT

Při interkalaci EMA do struktury MMT byla snaha o zachování epoxidové skupiny u interkalovaného kationtu. OMMT s reaktivní chemickou skupinou v mezivrstvi je velice perspektivním materiálem pro další experimentování s chemickými reakcemi odehrávajícími se přímo v mezivrstvi MMT. Ve všech případech však došlo k reakci epoxidového kruhu a k vytvoření dvou hydroxylových skupin, či v případě přídavku HCl k vytvoření jedné hydroxylové skupiny a ke chloraci koncového uhlíku. Tyto organické kationty v mezivrstvi nedosahují reaktivity epoxidové skupiny. Podařilo se však získat OMMT s mnohem větší polaritou, než běžně komerčně dostupné OMMT, které v mezivrstvi obvykle obsahuje amoniové kationty s dlouhými uhlovodíkovými řetězci či benzenovými jádry. Připravený OMMT není delaminovatelný

v nepolárních organických rozpouštědlech (např. v toluenu) ani ve vodě, je však delaminovatelný ve vysoce polárních organických rozpouštědlech, jako je dimethylsulfoxid či dimethylformamid. Tato rozpouštědla jsou rovněž použitelná jako plastifikátor materiálů na bázi škrobu. Podařilo se tedy připravit OMMT, který ve spojení s vhodným organickým rozpouštědlem umožní rozšíření výzkumu jílových kompozitů na bázi TPS (Na^+MMT a glycerol může být nahrazen právě dvojicí OMMT a např. dimethylsulfoxid).

Kompozity MMT/PEG

PEG je polymerem, který nevyniká svými mechanickými vlastnostmi. Je předmětem výzkumu z hlediska svých fyzikálních vlastností a struktury, neboť se jedná o vysoce krystalický, polární a ve vodě rozpustný polymer, který je navíc biokompatibilní. Jeho chemickou modifikací (například dodáním Li^+ kationtů) lze zajistit i jeho elektrickou vodivost, díky níž se uplatňuje např. v Li-polymerových bateriích. Kompozity MMT/PEG jsou proto zajímavé z hlediska možné tvorby self-assembly struktur, které mohou materiály na bázi PEG obohatit o další zajímavé fyzikální vlastnosti či modifikovat již známé. XRD analýzou bylo zjištěno, že MMT se není schopen v PEG exfoliovat. Při přípravě v roztoku i v tavenině však došlo k vytvoření interkalovaného kompozitu s mezivrstevní vzdáleností 17,8 Å resp. 17,9 Å. Difrakční maxima jsou navíc ostrá, ukazující na pravidelné opakování této mezivrstevní vzdálenosti. Při přípravě v roztoku je navíc okolní PEG převážně amorfní, zatímco tavně připravený kompozit je vysoce krystalický, obdobně, jako čistý PEG.

Kompozity MMT/TPS

Kompozity MMT/škrob jsou zkoumány z důvodu vylepšení mechanických vlastností termoplastických škrobů, které by bylo možné použít jako levný biodegradabilní materiál, např. pro výrobu fólií v obalovém průmyslu. Přídavkem 5 hm.% Na^+MMT do matrice TPS se podařilo vytvořit exfoliovaný/interkalovaný nanokompozit. Jílový minerál vyztužil TPS a zvýšil jeho pevnost v tahu. Došlo sice ke snížení schopnosti deformace, avšak ne v takové míře, která by znemožňovala použití MMT/TPS kompozitů z důvodu jejich přílišné křehkosti. Výsledky tahových zkoušek dále ukázaly, že kationizace škrobu nevede k vyšší pevnosti kompozitu MMT/TPS, přestože kationické škroby mají předpoklad k silné iontové vazbě mezi svým řetězcem a anionickými vrstvami MMT. Interakce elektroneutrálního přírodního škrobu s MMT prostřednictvím vodíkových můstků je dostatečná pro vytvoření koheze mezi maticí a výtuzí, která se projeví ve zvýšení pevnosti v tahu.

Závěr

Výzkum anorganicko/organických hybridních materiálů na bázi MMT se stále bude zaměřovat na dva hlavní směry: organické modifikace MMT a na přípravu kompozitů typu MMT/polymer. Výzkum OMMT bude prováděn se zřetelem na výzkum polymerních kompozitů s neškodností pro životní prostředí či biokompatibilitou a zároveň dobrými mechanickými či fyzikálními vlastnostmi. Získané

výsledky ukazují perspektivu dalšího výzkumu v oblasti kompozitů MMT/PEG pro získání materiálů s unikátními fyzikálními vlastnostmi a v oblasti kompozitů MMT/TPS, která je naopak zaměřena na vývoj materiálů s nízkou cenou pro masovou produkci. Nevýhodou materiálů na bázi TPS stále zůstává jejich nízká odolnost vůči vodě, ve které bobtnají a ztrácejí své mechanické vlastnosti. K hydrofobizaci by mohl přispět nový OMMT, jehož příprava byla popsána v tomto článku, pravděpodobně ve spojení s další chemickou modifikací samotného škrobu.

Poděkování

Autoři děkují Grantové agentuře AV ČR za finanční podporu v rámci grantu IAA08240901.

Autoři děkují Ministerstvu průmyslu České republiky za finanční podporu v rámci grantu MPO-TIP FR-T1/566.

Literatura

- Yoon K., Sung H., Hwang Y., Noh S. K., Lee D. (2007) Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation. *Applied Clay Sci.* **38**, 1-8.
- Park H. M., Li X., Jin. C. Z., Park C. Y., Cho W. J., Ha C. S. (2002) Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids. *Macromolecular Materials and Engineering*, **287**, 553-558.

STRUKTURNÍ CHARAKTERIZACE AMORFNÍCH ALUMINOSILIKÁTOVÝCH POLYMERŮ: NOVÉ PERSPEKTIVY NMR SPEKTROSKOPIE PEVNÉHO STAVU

Libor Kobera¹⁾, David Koloušek²⁾, Martina Urbanová¹⁾, Jiří Kotek¹⁾, Jiří Brus^{*1)}

¹⁾ Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika

²⁾ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 162 05 Praha 6, Česká republika

* korespondující autor

Abstrakt

V příspěvku je posouzena struktura a strukturní stabilita amorfních aluminosilikátových polymerů s využitím NMR spektroskopie pevného stavu. Autorům se mimo jiné podařilo nalézt preferované pozice molekul vody v anorganických polymerních sítích a posoudit rozsah vzájemných interakcí. Předběžné výsledky získané více-quantovou ²⁷Al MQ/MAS NMR spektroskopií naznačují, že systémy odolávající krystalizaci obsahují vyšší podíl strukturních fragmentů, které jsou tvořené malými Si-O-Al kruhy či klastry. Tyto kompaktní útvary navíc obsahují velmi pevně vázané molekuly vody, které byly prokázány ²⁹Si CP/MAS NMR experimentem. Pravděpodobně díky této imobilizaci je podstatně snížen potenciál sodíkových iontů iniciovat štěpení Si-O-Al vazeb, čímž je zabráněno přeměně amorfní polymerní sítě na krystalické frakce.

Klíčová slova: NMR spektroskopie pevného stavu, amorfní aluminosilikátové polymery, krystalizace, fázový přechod

Úvod

Amorfní aluminosilikátové anorganické polymery (AIP – Aluminosilicate Inorganic Polymers), které mohou být připraveny např. přepracováním odpadních materiálů, přitahují v současné době zvýšený zájem stavebního průmyslu či materiálového výzkumu (Gluchovskij, 1959; Davidovits, 1991). Tento zájem lze obecně přisoudit velmi dobrým mechanickým vlastnostem těchto amorfních aluminosilikátových polymerů. Avšak v řadě případů byla pozorována nežádoucí přeměna amorfní aluminosilikátové polymerní sítě na krystalický produkt, který vykazoval sníženou mechanickou odolnost (Provis et al., 2005; Koloušek et al., 2007). Z tohoto důvodu jsme se rozhodli prozkoumat základní strukturní aspekty tohoto spontánního fázového přechodu. S využitím nových přístupů NMR spektroskopie pevného stavu (především více-quantové ²⁷Al MQ/MAS NMR) jsme se zaměřili na detailní charakterizaci anorganických aluminosilikátových polymerních systémů připravených přepracováním odpadního kaolinu.

Metodika

Příprava AIP systémů

Anorganické aluminosilikátové polymery (AIP) byly připraveny z kaolinu kalcinovaného po dobu 6 hodin při 750° C (Sedlec, ČR; složení získané X-ray fluorescencí: 51 % SiO₂, 45 % Al₂O₃). Velikost částic metakaolinu stanovená síťovou analýzou byla <0,125 mm. Pojivem byl vodný roztok křemičitanu sodného (Na₂SiO₃, R-145, Zaklady Chemiczne Rudniki S.A., Polsko; chemické složení: 40.3 % SiO₂, 17.4 % Na₂O, 42.3 % H₂O). Jako aktivátor roztoku křemičitanu sodného byl použit hydroxid sodný v tuhém stavu nebo ve formě vodného roztoku. Složení reakčních směsí bylo vždy následující: 70 g metakaolinu, 52 g Na₂SiO₃, 8,5 g NaOH(s) a 19,5 g H₂O. Vyjádřeno v poměrech látkového množství SiO₂/Al₂O₃ = 1,6, Na₂O/Al₂O₃ = 1, H₂O/Na₂O = 8, to odpovídá typickému složení běžných AIP systémů (Duxson et al., 2007). Z promíchaných a dobře zhomogenizovaných reakčních směsí byla v teflonových formách připravena testovací tělíska (válce) o rozměrech 1,5 a 3,0 cm (šířka, výška).

Zrání vzorků a zrychlené stárnutí

Doba zrání testovacích tělísek byla 7 dní za laboratorních podmínek. Následně byla polovina vzorků podrobena mechanickým testům a spektrální analýzám, zatímco druhá polovina vzorků byla vystavena účinkům zrychleného stárnutí za hydrotermálních podmínek (14 dní, 140° C). Zrychlené stárnutí způsobí akceleraci možných dlouhodobých strukturních přeměn. Tyto vzorky byly také podrobeny mechanickým testům a spektrální analýzám.

Mechanické testování a NMR spektroskopie

Měření pevnosti v tlaku bylo provedeno pomocí přístroje INSTRON 5800R model 6025 při rychlosti posunu čelistí 5 mm/min. Každé měření bylo provedeno na pěti vzorcích. NMR spektra byla měřena na přístroji Bruker Avance 500 WB/US NMR (11.7 T) v sondách 4-mm a 2,5-mm při frekvenci rotace v rozsahu 7-25 kHz. Detailní podmínky

měření jsou uvedeny separátně pro každé spektrum v popisku obrázků.

Výsledky a diskuse

Příprava a stabilita připravených anorganických polymerů

Na základě provedených experimentů bylo ověřeno, že v úvodu zmiňovaná transformace amorfni aluminosilikátové polymerní sítě na mikro- či nano-krytalickou fázi může být kontrolována vhodně zvoleným postupem přípravy anorganických Al/Si polymerů. Potvrdilo se, že fázově stabilní amorfni aluminosilikátový polymerní systém lze připravit z kalcinovaného kaolinu (metakaolinu), pokud je roztok pojiva (Na_2SiO_3) aktivován tuhým NaOH. Voda potřebná k dosažení dobré zpracovatelnosti směsi a požadovaného chemického složení reakční směsi je do systému dodána v pozdějších fázích procesu přípravy (metoda přípravy **A**). Fázově nestabilní systém podléhající snadné transformaci „amorfni síť“ → „krytalická fáze“ je pak možno připravit procesem, ve kterém je roztok pojiva aktivován vodným roztokem NaOH. Touto cestou je do systému dodáno požadované množství vody již v počátečních fázích polymeračního procesu (metoda přípravy **B**). Fázová stabilita takto připravených AIP systémů byla předběžně ověřena měřeními hodnot mezí pevnosti v tlaku.

Všechny připravené polymerní systémy po sedmi dnech zrání za laboratorních podmínek dosahovaly relativně vysokých hodnot pevností v tlaku cca. 70 ± 5 MPa. To naznačuje, že oba výše popsané postupy přípravy umožňují dosáhnout poměrně vysokého stupně polykondenzace AIP systémů. Avšak proces zrychleného stárnutí vyvolal v **systému B** značné strukturální změny, které se projeví ztrátou mechanických vlastností. Pro systémy připravené metodou **A** byly naměřeny nezměněné hodnoty meze pevnosti v tlaku cca 69 ± 5 MPa (v následujícím textu jsou tyto materiály značeny jako **systém A**). Na druhou stranu však anorganické polymery připravené postupem **B** vykazují prudký pokles pevnosti tlaku k hodnotám cca 37 ± 5 MPa, což naznačuje rozsáhlou přeměnu aluminosilikátové sítě (v následujícím textu jsou tyto materiály značeny jako **systém B**).

Struktura Al-O-Si sítě připravených systémů

Pro detailní identifikaci strukturálních rozdílů mezi připravenými materiály a pro pochopení proběhlých strukturálních změn jsme v této fázi výzkumu použili NMR spektroskopii pevného stavu, která je schopna poskytnout podrobné informace i o látkách silně neuspořádaných a amorfních. S využitím celé řady standardních MAS, CP/MAS, $T_1(^1\text{H})$ relaxačních, ^1H - ^1H korelačních, a 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR experimentů jsme se pokusili nalézt strukturální motivy, které rozhodují o fázové stabilitě/nestabilitě systémů.

Jak vyplynulo z provedených měření oba systémy jsou charakterizovány identickými ^{29}Si a ^{27}Al MAS NMR spektry, ve kterých dominují široké signály s chemickými posuny -89 resp. 58 ppm (**Obrázek 1**). Dekonvolucí těchto signálů se prokázalo, že oba polymerní systémy jsou tvořeny relativně širokou distribucí $\text{Q}^n(\text{nAl})$ ($n=0-4$)

stavebních jednotek, mezi nimiž převládají $\text{Q}^4(3\text{Al})$ jednotky (35 %), jež jsou doprovázeny menším množstvím $\text{Q}^4(4\text{Al})$ a $\text{Q}^4(2\text{Al})$ jednotek (27 resp. 22%). Vedle těchto heteropolymerních -Si-O-Al- fragmentů byla v obou typech polymerních systémů nalezena homopolymerní -Si-O-Si- fáze tvořená $\text{Q}^4(0\text{Al})$ jednotkami (cca 8 %). Pomocí T_1 -filtrovaných ^{29}Si MAS NMR experimentů bylo prokázáno, že tyto strukturální jednotky nevytváří rozsáhlé domény amorfniho SiO_2 , ale spíše fragmenty hvězdíkového typu -Si(-O-Si-O-Al) $_4$ -, ve kterých se hliníkové atomy nachází ve čtvrté koordinační sféře od centrálního atomu křemíku. Výše uvedená spektra potvrzují předpoklad, že obě metody přípravy vedou k dosažení vysokého stupně polykondenzace AlO_4 a SiO_4 jednotek a ke vzniku typické amorfni aluminosilikátové sítě.

Strukturální změny Al-O-Si sítě vyvolané zrychleným stárnutím

Ačkoli se oba připravené polymerní systémy jeví jako identické, zrychlené stárnutí mezi nimi způsobí značné rozdíly, které lze demonstrovat na ^{29}Si a ^{27}Al MAS NMR spektrech (**Obrázek 2**). Zatímco NMR signály stabilního **systému A** zůstávají téměř nezměněny, zrychlené stárnutí **systému B** způsobilo značné zúžení signálů a v případě ^{29}Si NMR dokonce jeho rozštěpení. Z toho jasně vyplývá, že polymerní **systém A** má tendenci setrvat v amorfni stavu, zatímco polymerní síť **systému B** podléhá rozsáhlé strukturální reorganizaci směrem k vytvoření uspořádaných mikro- či nano-krytalických fází. Toto chování bylo potvrzeno XRPD analýzami, které zde nejsou uvedeny.

^{27}Al MQ/MAS NMR spektroskopie

Ve snaze nalézt strukturální příčiny výše uvedeného chování jsme zaměřili svou pozornost na prozkoumání lokálního okolí AlO_4^- strukturálních jednotek. Vzhledem k tomu, že tyto jednotky nesou negativní náboj, lze v jejich okolí nalézt řadu chemicky aktivních látek (např. sodíkové ionty, molekuly vody, protony). Díky tomu pak lze předpokládat, že lokální struktura v okolí AlO_4^- jednotek může ovlivňovat celkové fyzikálně-chemické chování aluminosilikátových systémů. Rozdíly mezi připravenými polymerními systémy před zrychleným stárnutím jsou jasně patrné ve 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR spektrech (**Obrázek 3**, horní spektra). V první řadě si lze povšimnout nižší symetrie signálu **systému A**, který je výrazně protažen podél osy QIS (osa kvadrupólem indukovaného chemického posunu). Naproti tomu signál **systému B** se jeví jako kruhově symetrický. Tyto rozdíly v symetrii signálů se zvýrazní s využitím rozdělení spekter do pravidelných sektorů. Z ^{27}Al MQ/MAS NMR spekter patrné, že ve spektru **systému A** lze nalézt tři oblasti, ve kterých je intenzita signálu významně vyšší v porovnání se **systémem B**. Tyto oblasti jsou ve spektrech označeny jako oblast w, x a y (**Obrázek 3**). Naproti tomu v oblasti 70-64 a 64-45 ppm v dimenzi F2 resp. F1 (sektor z, **Obrázek 3**) pozorujeme zvýšenou intenzitu NMR signálu u nestabilního **systému B**. Z detailní analýzy těchto signálů a na základě údajů nalezených v literatuře (Lippmaa, 1986) vyplynulo, že tyto vymezené signály

nacházející se v různých frekvenčních oblastech ²⁷Al MQ/MAS NMR spektra odpovídají rozdílným strukturním jednotkám, které se liší hodnotami vazebného úhlu Si-O-Al. Jedná se především signály z oblasti „y“, které lze přiřadit strukturním jednotkám s výrazně nízkými hodnotami tohoto úhlu (cca 125°). Naproti tomu signály v oblasti „z“ odpovídají strukturním jednotkám, pro něž je charakteristická vysoká hodnota vazebného úhlu Si-O-Al (cca 145-148°). Tato zjištění naznačují mezi připravenými aluminosilikátovými polymery existenci podstatných rozdílů, které spočívají v zastoupení různých strukturních fragmentů a liší se lokální geometrií v blízkosti AlO₄⁻ jednotek. Velice zjednodušeně lze tvrdit, že ve stabilním **systému A** lze nalézt větší množství kompaktních strukturních jednotek tvořených velmi malými -Si-O-Al- cykly nebo klastry, zatímco v nestabilním **systému B** je množství těchto malých kompaktních útvarů nižší. Naproti tomu byl nalezen vyšší podíl větších cyklů či klastrů v **systému B**.

Uvedené závěry naznačují potenciál MQ-MAS NMR spektroskopie pro charakterizaci amorfních aluminosilikátových materiálů. Z analýzy výše uvedených spekter vyplývá, že stabilní systém obsahuje větší množství malých cyklů či klastrů, zatímco nestabilní systém spíše obsahuje klastry s většími póry. Tyto předpoklady nás inspirovaly k posouzení chování molekul vody a atomů sodíku v připravených systémech. Jak molekuly vody, tak atomy sodíku musí být velmi blízko aluminosilikátové síti, aby došlo k vyrovnání záporného náboje na hliníkovém atomu. V malých klastrech musí být molekuly vody a atomy sodíku pevně fixovány, zatímco voda a sodné ionty budou ve větších pórech více pohyblivé (**Obrázek 4**).

Lokalizace molekul vody

Pro potvrzení výše formulovaných předpokladů byla použita ¹H-{X} CP/MAS NMR technika, která umožňuje identifikovat preferované umístění molekul vody. Experiment Hartman-Hahnovy křížové-polarizace (CP) byl použit k nalezení míst přímo interagujících s ¹H spiny. Tento typ NMR experimentu využívá přenosu magnetizace ze sousedních ¹H atomů na jádra, jako jsou např. ²⁹Si, ²⁷Al, ²³Na, s účinností nepřímo úměrnou třetí mocnině mezimolekulární vzdálenosti (ca. ²⁹Si-¹H). Intenzita NMR signálů je zesílena u strukturních jednotek, které se nacházejí v blízkém kontaktu s ¹H atomy.

V našem konkrétním případě bylo zjištěno, že protony nejsou jednotně rozloženy v aluminosilikátové matici, ale spíše se nacházejí v blízkosti Q⁴(4Al) strukturních jednotek. Tyto stavební jednotky podléhají zvláště silné interakci s ¹H spiny, a tak mohou být považovány za přednostně hydratované a obklopené ¹H atomy molekul vody. Na druhé straně byla nalezena výrazně nižší úroveň hydratace Q⁴(2Al) a Q⁴(1Al) jednotek. Tato nehomogenní distribuce vody je vlastní oběma AIP systémům bez ohledu na způsob jejich přípravy. Důkladnější analýza CP/MAS NMR spekter pak odhalila významné rozdíly ve stupni hydratace (velikosti interakce voda-anorganická matrice) mezi připravenými systémy. Výrazně silnější interakce mezi protony a anorganickou sítí

byly nalezeny v **systému A** ve srovnání s nestabilním **systémem B**. Tento jev je v souladu s předpokladem, že lze očekávat více kompaktní shluky molekul vody, které jsou vázány v malých klastrech anorganické matrice **systému A**.

Na druhé straně v **systému B** jsou sodné ionty a molekuly vody vázány v polymerní matici slabými interakcemi, a proto mohou volně migrovat většími póry polymerní sítě.

Závěr

Všechny výše uvedené výsledky podporují naši hypotézu, že fázová stabilita systému je spojena se vznikem malých shluků, které v blízkosti hliníkových atomů fixují ionty sodíku a molekuly vody. Během časných stadií polymerace, při malém množství vody, jsou ionty sodíku jen mírně hydratované cca 2-3 molekuly vody. V důsledku toho pak vznikají více kompaktní struktury obklopující mírně hydratované sodné ionty. Výsledná polymerní síť tak poskytuje menší prostor, ve kterém jsou ionty sodíku a molekuly vody značně imobilizovány a toto těsné uspořádání vede k mnohem silnější interakci mezi molekulami vody a hlinítokřemičitanovou polymerní sítí. Tím je výrazně snížena schopnost iontů Na⁺ zahájit hydrolytické reakce a štěpení Si-O-Al vazeb, proto je **Systém A** stabilní, tedy je zabráněno fázovému přechodu „amorfní síť“→ „krystalická fáze“ a nedochází ke ztrátě mechanických vlastností.

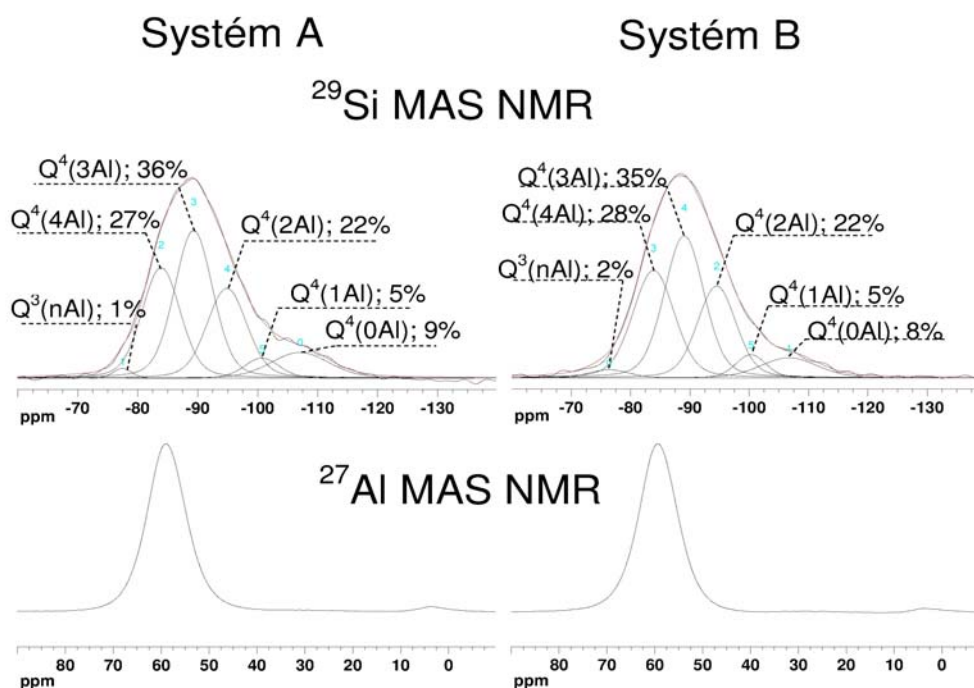
Na druhé straně v průběhu polymerace s vyšší koncentrací vody jsou ionty sodíku plně hydratované přibližně 6 molekulami vody. V důsledku vyššího stupně hydratace sodíkových iontů vznikají ve výsledné hlinítokřemičitanové polymerní síti větší póry. To má za následek vyšší mobilitu hydratovaných sodných iontů, což v konečném důsledku může snadno vyvolat reorganizaci a krystalizaci původně amorfni hlinítokřemičitanové polymerní sítě.

Poděkování

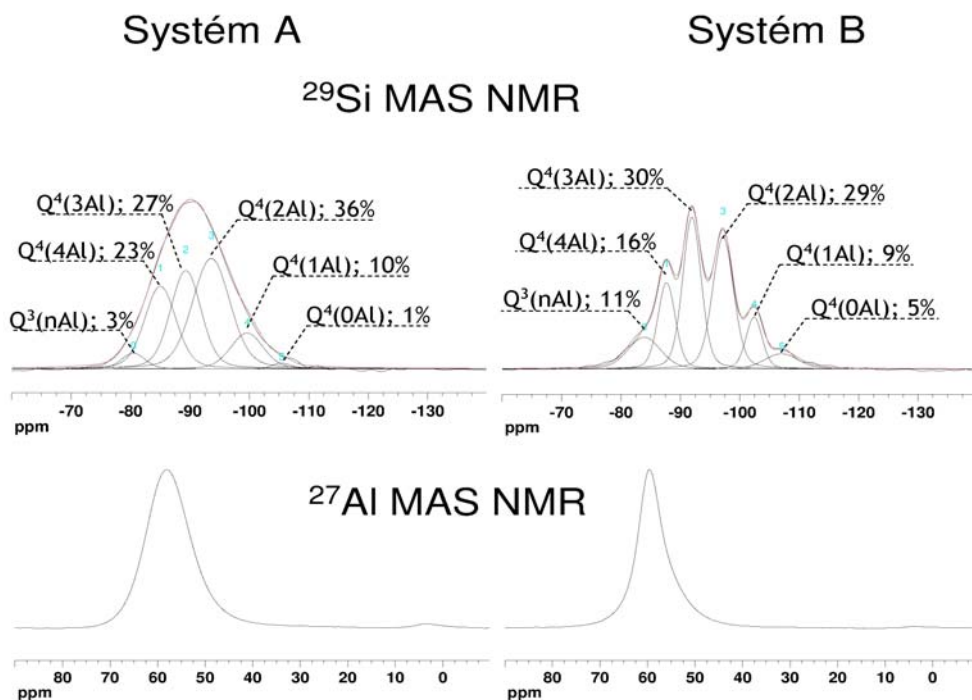
Autoři děkují za finanční podporu Grantové Agentuře Akademie Věd České Republiky (grant IAA400500602) a Grantové Agentuře České Republiky (grant P108/10/1980)

Literatura

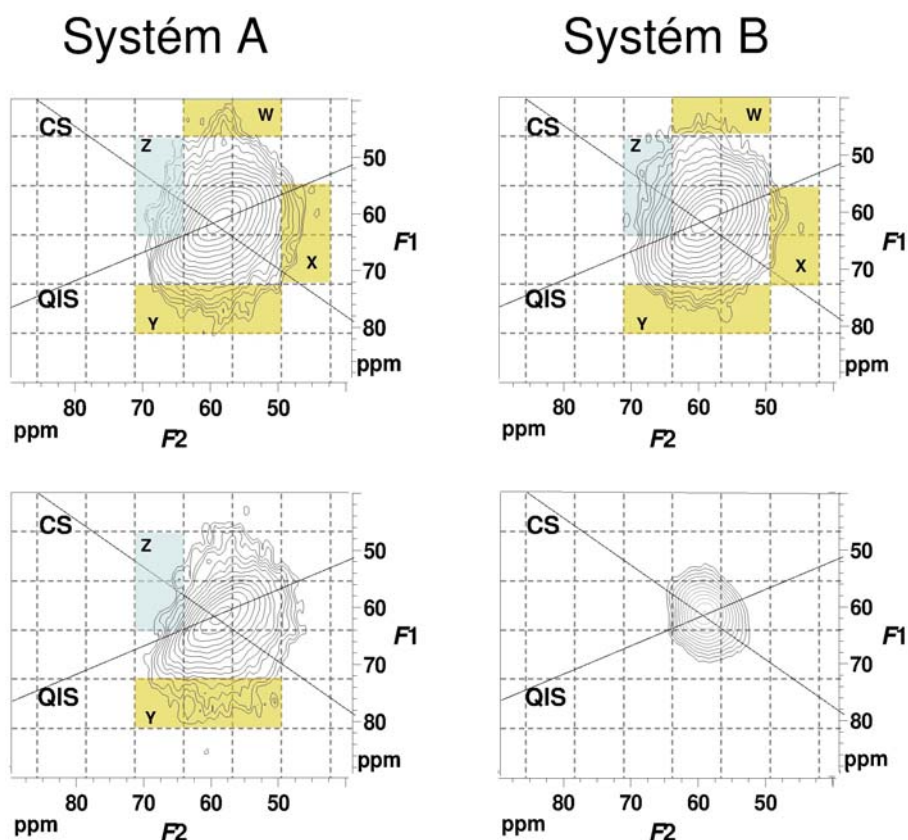
- Davidovits J. (1991): Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* **37**, 1633-1656.
- Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J. (2007): Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Material Science* **42**, 2917-2933.
- Gluchovskij V.D. (1959): Soil silicates, Kijev.
- Koloušek D., Brus J., Urbanová M., Andertová J., Hulínský V., Vorel J. (2007): Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers. *Journal of Material Science* **42**, 9267-9275.
- Lippmaa E., Samoson A., Magi M. (1986): *Journal of the American Chemical Society*, 108 (8), pp 1730.



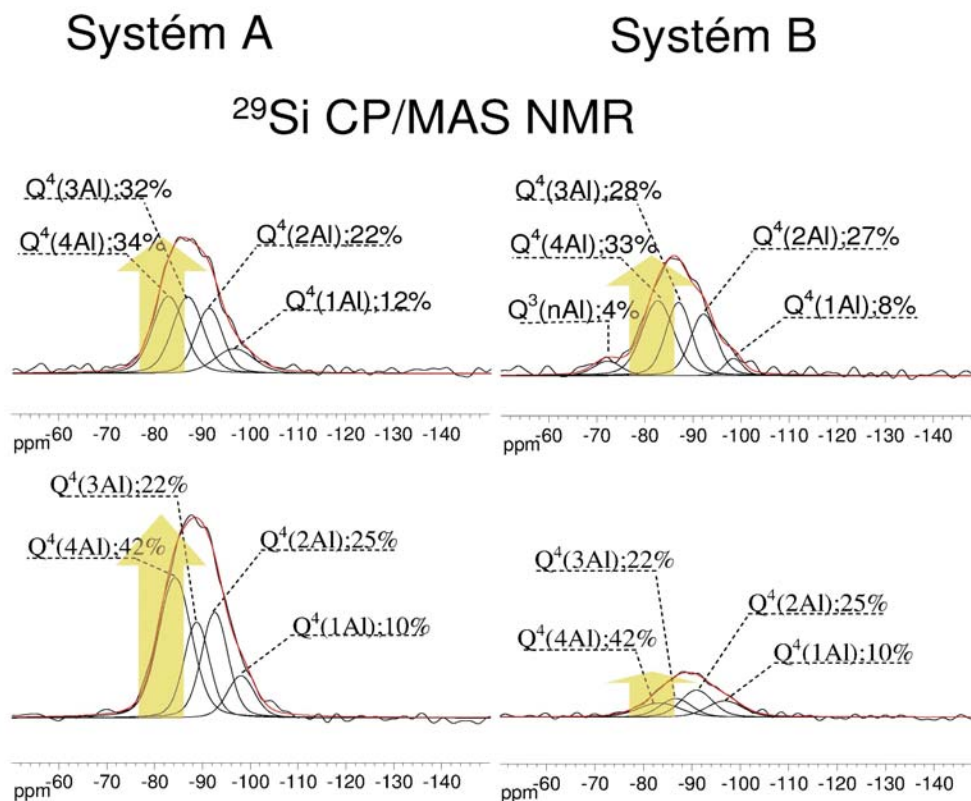
Obr. 1 1D ^{29}Si a ^{27}Al MAS NMR spektra systémů **A** a **B** před zrychleným stárnutím. Spektra byla měřena s přímou excitací při frekvenci rotace 7 kHz resp. 11 kHz, délkou $90^\circ(^{29}\text{Si})$ pulsu 4 μs , délkou $20^\circ(^{27}\text{Al})$ pulsu 0,8 μs a opakovací periodou 7 resp. 2 s.



Obr. 2. 1D ^{29}Si a ^{27}Al MAS NMR spektra systémů **A** a **B** po zrychleném stárnutí. Spektra byla měřena s přímou excitací při frekvenci rotace 7 kHz resp. 11 kHz, délkou $90^\circ(^{29}\text{Si})$ pulsu 4 μs , délkou $20^\circ(^{27}\text{Al})$ pulsu 0,8 μs a opakovací periodou 7 resp. 2 s.



Obr. 3 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR spektra systémů **A** a **B** před a po zrychleném stárnutí (horní resp. dolní spektra). Spektra byla měřena standardní třípulsní sekvencí (4,2, 1,5 a 42 μs) se z-filtrem (20 ms) při frekvenci rotace 27 kHz a opakovací periodou 2 s.



Obr. 4 1D ^{29}Si CP/MAS NMR **A** a **B** před a po zrychleném stárnutí (horní resp. dolní spektra). Spektra byla měřena s přenosem magnetizace při frekvenci rotace 7 kHz, délkou $90^\circ(^1\text{H})$ pulsu 3,1 μs , dobou přenosu ($^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$) 3 ms a opakovací periodou 7 s.

JARNÍ SEMINÁŘ

Letošní jarní seminář se uskutečnil v Ostravě netradičně již v dubnu v rámci konference **NANO OSTRAVA**. Konference probíhala ve dnech 27. - 29. dubna 2011 na VŠB TU Ostrava, která ji i organizovala. Viz www.nanoostrava.cz. Na semináři byly předneseny tři přednášky:

Jan Drahokoupil: **Studie rtg. difrakce MFI zeolitových membrán.**

Petr Praus: **Nanočástice ZnS a CdS na montmorillonitu a jejich využití pro fotokatalýzu.**

Vlastimil Matějka: **Fotokatalytické aktivní nanočástice na substrátu z jílových minerálů.**

Teze z těchto přednášek najdete v podzimním čísle Informátora.

TRANSMISE ODBORNÉ LITERATURY (XXVII)

Nejprve česky to nejdůležitější z dopisu Dr. C. Jeanse, University of Cambridge, Anglie:

Jílová skupina odborníků při Mineralogické společnosti Velké Británie a Irska pořádá 15.-16. září 2011 na Univerzitě v Cambridge Sedmou mezinárodní konferenci o diagenězi sedimentů. Soustředí se na studie jílových minerálů a jílových akumulací, jejichž výsledky jsou důležité pro práci geologů, například: transformace jílových minerálů v pevném stavu (Solid state transformation in clay minerals); přehled o hypotéze definující jílovou částici (Review of the fundamental clay particle hypothesis); rychlost tvorby jílových minerálů v různých půdách (Rate of clay mineral formation in different soils). [Zmíněna je i možnost poskytnout finanční podporu (výlohy na cestovné) nadějným mladým vědcům, kteří by se chtěli zúčastnit, odeslali by včas název s abstraktem přednášky, kterou by na konferenci přednesli (nikoliv poster).] Dva poněkud odlišné texty v angličtině, blíže informující o přihlášce zájemců a uzávěrce přijímání abstraktů 15. července 2011, si lze přečíst ve dvou nám zaslaných kopiích:

Jiří Konta a Martin Šťastný

C.V.Jeans, BSc, PhD, F Min Soc, FGS
Department of Geography, Downing Place
Cambridge CB2 3EN, England. Telephone 01223 766 582

Fax 01223 333 392. Email cj302@cam.ac.uk

10 Adams Rd, Cambridge CB3 9AD, England
Telephone 01223 367 900. Email cj302@cam.ac.uk

7th International Cambridge Diagenesis Conference

September 15-16th, 2011 at the Department of Earth Science, Cambridge University, Downing Street, Cambridge CB2 3EQ, England

This conference will have an extended session on the diagenesis of the Upper Cretaceous Chalk. Major advancements are in the „air“ which are likely to provide a better understanding of the development of Chalk reservoirs. We are inviting you to make an original contribution and/or to be involved in the discussion that is likely to be stimulating in furthering the understanding of Chalk diagenesis. Already a number of novel and original

contributions have been offered. These include: (1) The geochemistry, sequence and origin of calcite cements and their significance; (2) Time relationships between calcite cementation and the development of authigenic silicates and clay minerals; (3) The origin of fine-scale variations in the clay mineral assemblages; and (4): Volcanic, authigenic or detrital contributions to the Chalk clay assemblage. These results are based upon the Cenomanian and Campanian chalks of eastern and southeast England.

I look forward to hearing from you. My email address is on the letterhead. A call for papers note is included giving further details.

With kind regards,

Yours sincerely, Christopher Jeans

7th International Cambridge Diagenesis Conference, 15-16th September 2011

Frontiers in Diagenesis: Clay and carbonate facies and their diagenetic pathways on reservoir rock

Call for papers

Physical and chemical processes influence the mineralogy of sediments upon deposition, lithification and burial, these are critical to the understanding of the timing and pattern of pore fluid movements in rocks. These are important to the geoscientist seeking economic accumulations of hydrocarbons, recognising palaeoclimatic signals, and investigating the co-evolution of earth and life. The 7th International Cambridge Diagenesis Conference will bring together scientists from Industry and Academia to discuss and describe new advances in the diagenesis of clay and carbonate rocks. Topical sessions will include Proterozoic sediments and Upper Cretaceous chalk.

The deadline for submission of abstract and for registration will be 15 July, 2011. Abstract should include title and one paragraph e-mailed to the above. Late contributions and registration will be considered if space permits.

Further information will be available from the Clay Minerals Group at www.minersoc.org.

Následuje obvyklá **TRANSMISE** svědčící o tom, že vědecký výzkum se stále zrychluje a odhaluje tajemství přírody do jedinečných detailů. Doporučuji prostudovat si několik převedených prací.

Johnston C.T. (2010): **Probing the nanoscale architecture of clay minerals.** - Clay Minerals, **45**: 245-279.

Autor z vědeckého pracoviště Crop, Soil and Environmental Sciences, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA, se specializuje na studium jílových minerálů s cílem poznat jejich nanostrukturu do dalších detailů a s tím současně jejich velikost, tvar, reaktivnost a stabilitu v různých prostředích. Prvním, pravděpodobně nejvýznamnějším detailem je různá délka vazby O-H u různě rozmístěných hydroxylů v jílových minerálech. Interakce vazeb vodíku s kyslíkem v hydroxylových skupinách určují velikost a tvar 1:1 fyllosilikátů (kaolinit, dickit, nakrit, halloysit) a ovládají chemismus povrchu mnoha jílových minerálů. Skupiny OH uvnitř a na povrchu strukturních vrstev jílových minerálů jsou vlastně

určitou 'molekulární zpravodajskou skupinou', citlivou k jemným změnám v lokálních prostředích. Druhým zde studovaným detailem jsou vazby jílového minerálu s vodou a jílového minerálu s některou organickou substancí. Interakce jílu + voda probíhají v měřítkách od velikosti molekuly H₂O (~0,3 nm) k větším hodnotám při bobtnání jílových minerálů s vodou (>10 nm). Podobně lze detailně studovat interakce mezi jílem a organickou substancí, závislé na molekulární velikosti a na typu vzniklých chemických vazeb mezi organickou látkou a povrchem jílových minerálů. Jsou uvedeny příklady u minerálů ze skupin kaolinitu, slíd a smektitů a také jejich různých organických interkalátů. Výklad je doprovázen dvaceti instruktivními obrázky.

Současně s předcházející prací bych čtenáři doporučil prostudovat si ještě následující článek úžeji zaměřený na nízkoteplotní FTIR (Fourier transform infrared) studium minerálů skupiny kaolinitu, uveřejněný o dva roky dříve v americkém časopise, Johnston C.T., Kogel J.E., Bish D.L., Kogure T. and Murray H.H. (2008): **Low-temperature FTIR study of kaolin-group minerals.** - *Clays and Clay Minerals*, **56**: 470-485.

Podobně pedagogicky, velmi podrobně a kriticky zaměřený článek o studiu zemských a planetárních materiálů pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) byl nedávno uveřejněn v britském časopise. Jeho pouze stručný obsah, zdůrazňující nutnou ostražitost při výzkumu, je v následujícím odstavci.

Lee M.R. (2010): **Transmission electron microscopy (TEM) of Earth and planetary materials: A review.** - *Mineralogical Magazine*, **74**: 1-27.

Užití rychlých elektronů o vysoké intenzitě paprsků, transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a skanovacího transmisního elektronového mikroskopu (STEM) umožňuje ještě úplněji poznat horniny a minerály, jejichž velikost částic se pohybuje od mikrometru k velikostem pod nanometr. Článek popisuje funkce jednotlivých komponent přístrojů, způsoby přípravy vzorků zemských a planetárních materiálů, jež musí být dostatečně tenké pro studium v TEM a STEM a při užití silně zaostřeného paprsku (FIB = focus ion beam technique). Autor popisuje různé metody zobrazení při užití TEM a STEM, elektronové difrakce a rentgenové či elektronové spektroskopie, zvláště vhodné pro geologický výzkum. Patří k nim zobrazení jednotlivých atomů a jejich seskupení ve struktuře krystalického jílového minerálu ve světlém a tmavém poli. Tři vlastnosti velmi tenkého vzorku studovaného materiálu určují intenzitu a úhel rozptylu dopadajícího paprsku elektronů a tedy i kvalitu výsledných obrázků ve světlém a tmavém poli: tloušťka (t) s atomovým číslem (Z) (společně nazývané kontrast tloušťky prozářené hmoty) a Braggova difrakce. Přestože současné skvělé přístroje poskytují jedinečné výsledky, ať již při užití difrakce paprsků X nebo elektronové spektroskopie, práce s přírodními materiály může být někdy omezena v důsledku zničení struktury a chemického složení extrémně tenkých vzorků.

Velmi pěkným příkladem takového detailního studia jednoho jílového minerálu je následující práce autorů v Číně.

Chien T.^{1,2)}, Wang H.³⁾, Mason R.⁴⁾, Chen L.⁵⁾ (2010): **HRTEM investigation of intralayer and interlayer stacking defects and pyrophyllite interlayers in illite.** - *Mineralogical Magazine*, **74**: 451-461.

Autoři pracují v následujících institucích: ¹⁾ State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; ²⁾ Institute of Gemology, China University, tamtéž; ³⁾ School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; ⁴⁾ School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; ⁵⁾ Electron Microscopy Laboratory, School of Physics, Beijing 100871, China. Studovali z oblasti Jixian metastabilní autigenní 1M illit z tmavé břidlice proterozoického stáří, raného, nízkoteplotního diagenetického stupně, v transmisním elektronovém mikroskopu s velkou rozlišovací možností (HRTEM), vybaveném energiově-disperzním spektrometrem, rentgenovou difrakcí a skanovací technikou. Tento illit se vyskytuje v podobě deformovaných vloček ochuzených o mezivrstevní K⁺, jehož obsah je 0,6 na poloviční strukturní buňku. Obsah Al ve studovaném illitu je abnormálně vysoký jak v oktaedrických, tak v tetraedrických sítích. Neobvyklé chemické složení vysvětlují autoři zjištěnými různými vzdálenostmi a směry vnitřního posunu mezi horní a dolní tetraedrickou sítí uvnitř 2:1 strukturních vrstev. Některé strukturní vrstvy tohoto illitu mají složení pyrophyllitu. [Poznámka: Studium takových detailů uvnitř strukturních vrstev a v mezivrstevním prostoru illitu za užití uvedené laboratorní techniky je hodné následování také v autigenních illitech sedimentárních hornin v České republice.] Jiří Konta

19. JÍLOVÁ KONFERENCE V ČESKÉ REPUBLICE

Česká společnost pro výzkum a využití jílu pořádá ve dnech 28. srpna - 2. září, 2011 v hotelu Skalský dvůr u Bystřice nad Pernštejnem již 19. jílovou konferenci v České republice. Spolupřadatelé jsou: Bystřicko a.s. a Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy v Praze ve spolupráci s DIAMO s.p.

Všechny členy i zájemce o jílovou hmotu srdečně zveme a přestože jste již dostali druhý cirkulář připomínáme nejdůležitější termíny.

31. květen 2011 Abstrakty přednášek a posterů; děkujeme všem, kteří pošlou abstrakt před uzávěrkou.

15. červen 2011 Uhrazení registračního poplatku, odeslání závazné přihlášky, uhrazení platby za ubytování.

15. srpen 2011 Poslední den pro zrušení účasti bez redukování platby.

28. srpna-2. září 2011 Předání rukopisů příspěvků

28. srpna 2011 Zahájení konference

Program je bohatý a zabírá široké spektrum využití jílové hmoty, jak v aplikovaném, tak základním výzkumu.

Témata:

- A) Jíly v životním prostředí
- B) Jíly v keramice
- C) Jíly ve stavebnictví
- D) Jíly v geologických vědách
- E) Jíly v polymerech
- F) Jíly v katalýze
- G) Jíly pro medicínské aplikace
- H) Jíly v adsorpčních a interkalačních aplikacích
- I) Identifikace jílových minerálů

Součástí je pro zájemce i exkurse do uranového dolu s možností sfát až 1 km pod povrch s vystavením certifikátu a další doprovodné akce.

Těšíme se na Vaši účast.

Martin Šťastný

Studium dřevité hmoty v alterovaném prostředí metakaolinu a metatufu

Pavel Hájek ^{1*)}, Ivana Sýkorová ¹⁾, Alexandr Šulc ¹⁾, Martin Šťastný ²⁾

¹⁾ Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

²⁾ Geologický ústav AV ČR v.v.i., Rozvojová 269, 165 00 Praha 6

* korespondující autor

Abstrakt

Dřevitá hmota měla a má velký význam v poznání jak minulých, tak současných přírodních podmínek na Zemi. Její akumulace slouží velkou měrou v hospodářství jako energetická a zpracovatelská surovina. V předkládané práci je popsán experiment interakce dřevní hmoty v pohřbeném prostředí metakaolinu a metatufu alterované alkalickými roztoky hlinitanu sodného a hydroxidu sodného. Při pozorování byla využita rentgenová difrakce a mikroskopické studium.

Klíčová slova: dřevitá hmota, metakaolin, metatuf, alkalické roztoky, rtg. difrakce, mikroskopické studium.

Úvod

Interakce organické hmoty s anorganickou a její následné zakomponování do neživé přírody je značně složité a významný děj. Jako příklad lze uvést významné akumulace černého či hnědého uhlí a rašeliny, které mají pro naše hospodářství velký význam. Jsou zde i další zajímavé akumulace materiálů, jako jsou dřevité opály (prokřemenělá dřevitá hmota) a s ní související vznik stromových jeskyní. Z publikací o silifikaci dřevní hmoty je patrné, že k ní dochází při diagenézi postupem hydrotermálními křemičitými roztoky (Turnovec, Illášová, 2006; Turnovec, 2009; Mencl, Matysová, Sakala, 2009). Z hlediska vzniku forem těchto roztoků, jejich následné mobilizace a jejich postupná výměna v organické hmotě potřebuje k rozběhnutí celého procesu aktivnější složku, což jsou alkalické roztoky. Proto je většina akumulací vázána na sedimentární a synektické prostředí související s vulkanickou a postvulkanickou činností a následnými pochody zvětvování. Akumulace prouhelnatělých a silifikovaných materiálů můžeme v našich zemích najít například v Barrandienu (Suchý et al., 2010),

hornoslezské pánvi, v celém limnickém permokarbonu a v oblasti brázd. Nelze opomenout i tercierní severočeské pánve. Všechny nálezy také korespondují s projevy vulkanismu. Na území Slovenska je to území pánví souvisejících s polohami středoslovenského a východoslovenského tercierního vulkanismu. Právě Slovensko poskytlo mnoho tzv. dřevitých opálů a dnes 13 jeskyní s předpokládaným vznikem následného zvětvování stromů překrytých horninami. Nacházejí se hlavně v andezitových slepencích a v andezitech. Některé se nacházejí i v přítomnosti ryodacitů a čedičů. Lze jmenovat Hostišovskou jeskyni v okrese Rimavská Sobota, Brankovu skrýši v CHKO Poľana nebo Mučinskou jeskyni v okrese Lučenec (Gaál, 2006; Balciar, Gaál, Papáč, 2010) a další.

Metodika

Ke studiu experimentálních materiálů byly využity tyto metody: rtg. analýzy byly provedeny na rentgenovém difraktografu Philips PW 7310 za následujících podmínek: záření Cu K_α napětí 40 kV, proud 40, popř. 55 mA, posun goniometru 1°. min⁻¹, rozsah analýz 3 - 70° 2θ. Mikroskopická analýza mikroskopem BX51 Olympus s imerními objektivy o zvětšení 40x a 100x, ve spojení s mikrospektrofotometrem CRAIG.

K mikropetrografickému studiu bylo předáno 12 tablet metakaolinu, metatufu a jejich směsí s fragmenty dřev uprostřed. Vzorky byly zahřívány při teplotách 140° C a 200° C po dobu jednoho dne, popř. jednoho týdne. Ze vzorků byly vybrány fragmenty dubového dřeva různé alterovaného během experimentů a byly z nich připraveny nábrusy k mikroskopickému studiu v odraženém světle. Na pokud možno homogenních plochách byla změřena světelná odraznost v monochromatickém světle při vlnové délce λ = 546 nm.

Za stejných podmínek byly studovány změny v morfologii pletiv dřev zejména jejich buněčných stěn.

Popis experimentu

Záměrem experimentu bylo modelovat podmínky probíhající při pohřbení organického materiálu a následně vznik a náhrada organické hmoty anorganickými fázemi. Byly sledovány jak změny v samotném dřevu, tak vzniklé kaverny, které se objevily po rozříznutí formy a následné preparaci dřevní hmoty. Byly použity tři varianty experimentu:

V prvním případě byl použit tepelně upravený kaolin při teplotě 650° C, tzv. metakaolin, ve kterém byl pohřben organický materiál, v tomto případě část dubu letního (*Quercus sp.*). Následně byl materiál atakován alkalickou směsí roztoků hlinitanu sodného a 10 M hydroxidu sodného v poměru 1 : 1,6. Po alkalickém působení za normální pokojové teploty byl postupně materiál zahříván na 80° C. Po zpevnění materiálu následovala hydrotermální alterace v autoklávu při teplotách 140° C a 200° C po dobu jednak 1 den a jednak 1 týden. Při studiu řezu získaného materiálu byla pozorována dostatečně zakomponovaná organická část v okolní anorganické hmotě. Kolem organické hmoty se vytvořil náznak gelové vrstvičky.

Jelikož v tomto materiálu vznikají v základní anorganické hmotě zeolity a křemičitý gel, došlo zřejmě na rozhraní obou materiálů k segregaci reakčních center, tedy silikátového gelu s počínajícími růstovými zárodky zeolitů. V tomto případě především sodného zeolitu A a vedle něj hydroxysodalitu.

Druhý případ představoval bazén vyplněný silně reakčním metatufem. Základní surovinou byl tufitický materiál z oblasti Vesuvu v Pompejích. Materiál odpovídá římské vulkanické provincii, a to tefritům (Dudek, Malkovský, Suk, 1984). Tuf byl následně teplotně upraven obdobně jako kaolin při teplotě 650° C. Proces byl obdobný jako v předchozím případě. U tohoto materiálu došlo téměř k destrukci a mumifikaci organické hmoty a lemy kolem ní byly velice slabé. Z hlediska výskytu spíše negativní. Jelikož metatuf obsahuje především minerály jako nefelín, leucit, diopsid, hematit, plagioklas a muskovit, tak při nízké hydrotermální alteraci nedochází k tvorbě většího množství křemičitého gelu ani zeolitů. Vzhledem ke složení se segregují vedle křemene karbonáty, a to především kalcit. Nicméně organický materiál byl částečně mineralizován. Tento model je také z hlediska pevnosti materiálu nejméně pevný.

Zajímavý je třetí model. Model představující bazén vyplněný směsí metakaolinu a metatufu. Poměr 1 : 1,12 byl zvolen experimentálně, kdy obě složky začaly spolu reagovat a byly ochotny spolu vytvořit souvislou dvousložkovou homogenní směs. U tohoto modelu bylo již pozorováno opět zjasnění bělavé okolí dřevité hmoty. Obsah křemičitého gelu a zeolitů se zvýšil. U zeolitů se objevují jak sodné (zeolit A, X), sodnovápenaté (fujasit, heulandit), tak vápenaté (chabazit) formy. Segreguje se zde částečně i kalcit. Z hlediska pevnosti materiálu je tento nejpevnější.

Výsledky experimentu

Z výsledků je patrné, že ve všech případech dochází k pomalé destrukci pletiva. Destrukce probíhá do fáze hnědého uhlí, kdy začne gelovatět (viz **Obr. A**). Destrukce je podmíněna výměnou alkalických roztoků v materiálech a dochází k vytvoření reakčního lemu kolem dřevité hmoty. Tento prostor potom slouží sám jako reakční centrum, kde dochází ke zmíněným reakcím.

Z výsledků vyplývá, že nejvýraznější změny při dobře zachovaném vzorku dřeva nastaly zahříváním vzorků dřev v metakaolinu. Světelná odraznost stoupá se zvyšující se teplotou a délkou ohřevu z téměř nulových hodnot v počátečních fázích experimentu až do 0,40 % ve více odrazné formě z experimentu při teplotě 200° C po dobu 1 týdne. Zjištěné textury zvýrazněných buněčných stěn v pletivu (**Obr. 9, 10, 11**) je možné označit jako textinit v hnědém uhlí a textury z části zgelovatělé hmoty (**Obr. 5, 6, 7, 8, 10 a 11**) odpovídají ulminitu, macerálu skupiny huminitu pro hnědá uhlí ve smyslu definice Sýkorové et al.(2005). Zjištěné odplynění rezinitových tělísek a vznik porů již lze považovat za počáteční fázi tepelné alterace

Studium struktury dřeva v metatufu bylo velice problematické vzhledem k rozpadlému organického vzorku a k jeho malému množství. I v tomto případě lze konstatovat, i když ne tak výrazné, zvyšování

světelné odraznosti s teplotou a délkou experimentu a formování prekursoru ulminitu hnědého uhlí.

Mezi oběma výše uvedenými případy se nacházejí výsledky z experimentu se směsí metakaolinu a metatufu. Světelná odraznost se zvyšuje od 0,8 % do 0,28 % a rovněž lze rozlišit prekursor textinitu (**Obr.26**) a ulminitu (**Obr.27**).

Stanovené hodnoty světelné odraznosti odpovídají odraznosti rostlinného materiálu v rané fázi prouhelňování (Sýkorová a Čermák, 1994; Taylor et al., 1998; Teichmüllerová, 1989). Mikroskopickým studiem morfologie, fluorescence a optickou anizotropií dřevových pletiv se zabývali Stout et al. (1989). Zjistili, že během rašelinění klesá intenzita fluorescence buněčných stěn dřevového pletiva na 78 % intenzity fluorescence původního dřeva. Daleko rychleji však klesá při procesech biochemické gelifikace za vzniku hnědého uhlí až na hodnotu 13 % intenzity původního dřeva. Barva fluorescence s postupující humifikací přechází ze žluté barvy do oranžové až červenohnědé barvy (Stout a Spackman, 1989). Výsledky jsou shrnuty v **Tabulce 1**.

Vzniklé kaverny v anorganickém materiálu korespondují s tvarem dřevité hmoty uzavřené (pohřbené) v experimentálních směsích. Při hydrotermální alteraci dochází ke zmenšení objemu této hmoty, která je postupně mineralizována. Rozhraní mezi okrajem vzniklé kaverny a dřevem je lemováno drobnými krystalky kalcitu, křemene, zeolitu a gelovou křemičitou hmotu (viz **Obr. B**). Uhlenné zbytky dřeva jsou částečně mineralizovány, některé jsou spíše prouhelnatělé (Turnovec, 2009). Celý okraj kaverny, jak již bylo zmíněno, tvoří mineralizovaná vrstva především křemičitého gelu. Množství a variabilita mineralizace záleží na mineralogickém složení experimentální anorganické hmoty. Nejlepší výsledky jsou v případě metakaolinu a směsi metakaolinu a metatufu. U samotného metatufu jsou výsledky mineralizace kaveren méně vyvinuté. Právě tyto pochody můžeme pozorovat i ve zmíněných stromových jeskyních na Slovensku. Některé pochody můžeme sledovat i ve staropaleozoických organických zbytcích v sedimentech Barandienu (Suchý et al., 2010).

Závěr

Jak je patrné z experimentů, jsou to právě alkalické roztoky, respektive prostředí, ve kterém se interakce děje. Experiment z hlediska energetické náročnosti (čas a vyšší teplota) podpořil toto tvrzení v samotném počátku pochodů vlastní silifikace. Tedy stav odpovídajícímu se blížícímu stádiu hnědého uhlí. Důležitým faktorem je rovněž celkové geologické prostředí, ve kterém tyto procesy probíhají, tzn. složení hornin v bazénu, složení okolních hornin a zdroje hydrotermální alterace, a to jak nízké, tak vysokoteplotní. Většina známých silicifikovaných nálezů a kaveren je vázána na vývoji pávních a s nimi souvisejícím vulkanismem. Neméně důležité je i složení pohřbených dřevin. Právě to budou příčiny nerovnoměrného výskytu a složení opálových či silicifikovaných dřev.

Poděkování

Děkuji všem svým kolegům, kteří pomáhali při jednotlivých analýzách a podíleli se na vyhodnocování zkoumaného materiálu. Děkuji finanční podpoře výzkumného záměru ÚSMH AV ČR, v.v.i. (AVOZ 30460519).

Literatura

- Balciar I., Gaál L., Papáč V. (2010): Nové poznatky o „stromových“, jaskyniach na strednom Slovensku. *Aragonit*, **15**, 1, 28-31.
- Dudek A., Malkovský M., Suk M. (1984): Atlas hornin. Academia, Praha.
- Gaál L. (2006): Mučínská jaskyňa – nová naučná lokalita v cedívej vrchovine. *Aragonit*, **11**, 93.
- Mendl V., Matysová P., Sakala J. (2009): Silicified wood from the Czech part of the Intra Sudetic Basin (Late Pennsylvanian, Bohemian Massif, Czech Republic): systematics, silicification and palaeoenvironment. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie - Abhandlungen*. Volume **252**, No. 3, 269-288(20).
- Stout S.A., Spackman W., (1989): Peatification and early coalification of wood as deduced by quantitative microscopic methods. *Org. Geochem.* **14**, 3, 285-298.
- Stout S.A., Spackman W., Boon J.J., Kistemaker P.G., Bensley D.F. (1989): Correlations between the microscopic and chemical changes in wood during peatification and early coalification: a canonical variant study. *Int. J. Coal Geology*, **13**, 41-64.
- Suchý V., Dobeš P., Sýkorová I., Machovič V., Stejskal M., Kroufek J., Chudoba J., Matějovský L., Havelcová M., Matysová P. (2010): Oil-bearing inclusions in vein quartz and calcite and, bitumens in veins: Testament to multiple phases of hydrocarbon migration in the Barrandian basin (lower Palaeozoic), Czech Republic. *Marine and Petroleum Geology* **27**, 285-297.
- Sýkorová I., Čermák I. (1994): Microscopic and chemical investigation of woods from fluvial sediments of the Labe river. In: Růžicková R., Zeman A. (Eds.), Holocene Flood Plain of the Labe River. Gli AS CR Prague, 43-50.
- Sýkorová I., Pickel W., Christanis K., Wolf M., Taylor G.H., Flores D. (2005): Classification of huminite – ICCP Systém 1994. *Int. Journal of Coal Geology*, **62**, 85-106.
- Taylor G.H., Teichmüller M., Davis A., Diessel C.F.K., Littke R., Robert P. (1998): Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 704 pp.
- Teichmüller M. (1989): The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology. *Int. J. Coal Geol.* **12**, 1-87.
- Turnovec I. (2009): Slovenské dřevní opály. *Informátor* 41, 6-7, ČSVVJ, Praha.
- Turnovec I., Illášová L. (2006): Dřevité opály z Velkého Ďuru. *Minerál XIV*, 3, 246-247, Brno.

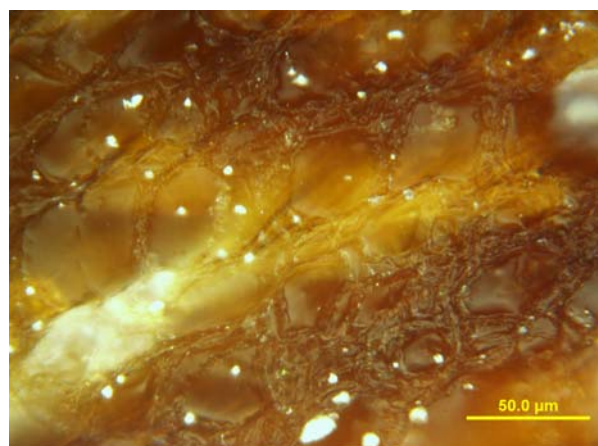
Tabulka 1 Mikropetrografická charakteristika vzorků dřev

Materiál	Číslo vzorku	Režim ohřevu	R _r (%)	Popis vzorku
METAKAOLIN P9	1 DRO	140° C/1 den	0,08	Textura pletiva odpovídá slabě deformovanému pletivu původního dřeva, částečně jsou zachovalé barevné reflexy ligninu a celulózy (Obr.1 a 2)
	2 DRO	140° C/1 týden	0,11	Buněčné stěny kompaktnější, slabá humifikace a odplynění (Obr.3 a 4)
	3 DRO	200° C/1 den	0,21	Zpevnění a částečná homogenizace humifikací pletiva (světle šedá) s odrazností R _r = 0,15 – 0,24 %, částečné odplynění doprovázené vznikem pórů v základní hmotě a v resinitu (tmavě šedý) (Obr.5, 6, 7 a 8), až jakoby počáteční fáze tepelné alterace a vzniku fuzinitu - polokoksu (char)
	4 DRO	200° C/1týden	Ø0,37 0,24 0,40	Rozdílné odraznosti organické hmoty: Základní organická hmota a alterované buněčné stěny (Obr.9, 10 a 11) R _r = 0,17 – 0,25% Výrazně světlé okraje buněčných pletiv a porézní útvary (Obr.10 a11) s R _r = 0,38 – 0,43%, náznak tepelné alterace
METATUF P9	5 DRO	140° C/1 den	0,07	Vzorek silně rozpadlý, pozorovány fragmenty kompaktnějšího pletiva s rozlišitelnou stavbou původního dřeva, nejsou typické barevné reflexy pro lignin a celulózu (Obr.12)
	6 DRO	140° C/1 týden	0,10	Vzorek silně rozpadlý, pozorovány zlomky s částečně zřetelnou buněčnou stavbou (Obr.13) a ojedinělé slabě humifikované části pletiv
	7 DRO	200°C/1den	0,17	Pozorován omezený počet malých fragmentů slabě odplynělé organické hmoty se špatně rozlišitelnou buněčnou stavbou (Obr. 14 a 15)
	8 DRO	200°C/1týden	0,22	Fragmenty humifikované organické hmoty s kompaktnější, a méně zřetelnou buněčnou stavbou pletiv (Obr.16 a 17)

METAKAOLIN : METATUF 1:1,12	9 DRO	140°C/1den	0,08	Textura pletiva odpovídá slabě deformovanému dřevu viz buněčné stěny (Obr. 18, 19, 20) žlutá barva fluorescence na okrajích je tmavší (Obr.18)
	10 DRO	140°C/1týden	0,17	Částečná ztráta barevných reflexů celulózy a ligninu, částečná a nepravidelná humifikace buněčných stěn a výplní (Obr. 21 a 22)
	11 DRO	200°C/1den	0,11	Zvýrazněné a slabě humifikované buněčné stěny (Obr.23 a 24) s nepatrně vyšší odrazností ($R_r = 0,9 - 0,13\%$)
	12 DRO	200°C/1týden	0,25	Nepravidelná ztráta (Obr.25) fluorescence, částečně humifikované a více odrazné buněčné stěny s výplní s odrazností $R_r = 0,16$ až $0,29\%$ (Obr.26 a 27)
	13 DRO	Původní dřevo	0,05	Buněčné pletivo s četnými reflexy celulózy a ligninu (Obr.28) a hnědými drobnými rezinovitými (Obr.29)



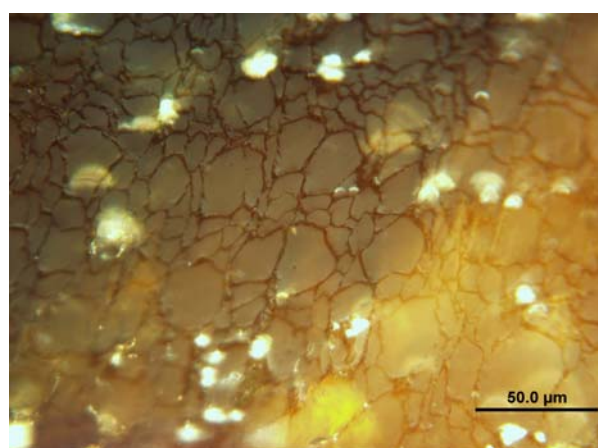
Obr. A) Pohled na průřez dřevní hmoty po alteraci 1 týdne při 140° C (metakaolin – metatuf).



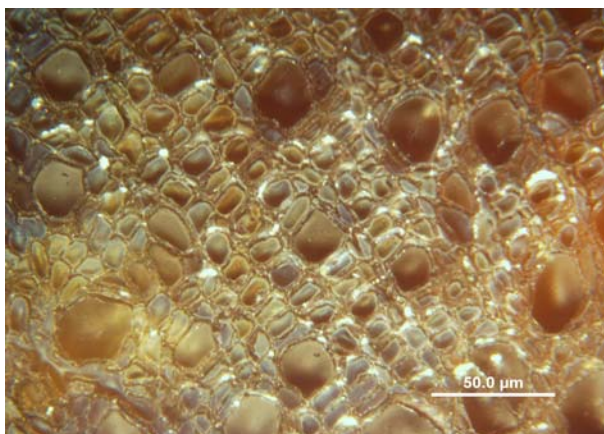
Obr. 1 Zachovalé pletivo – metakaolin, 140°C, 1 den



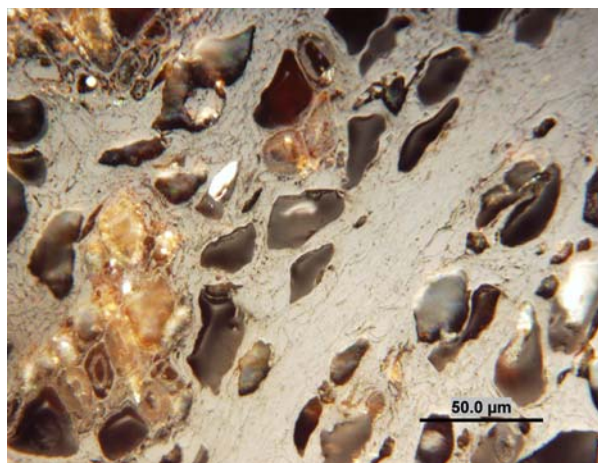
Obr.B) Pohled na rozhraní kaverny a stromu po alteraci 1 týdne (metakaolin – metatuf).



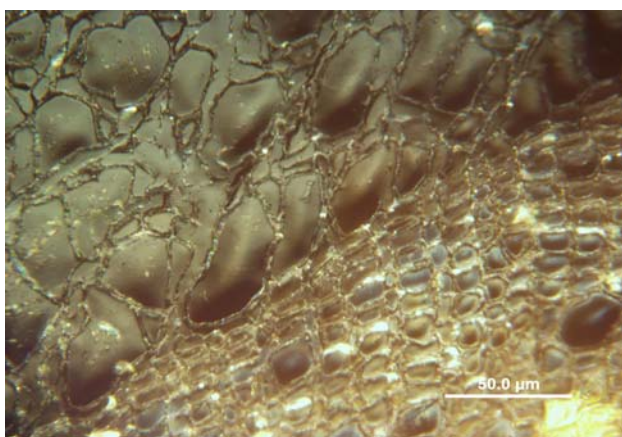
Obr.2 Zachovalé pletivo – metakaolin, 140° C, 1 den



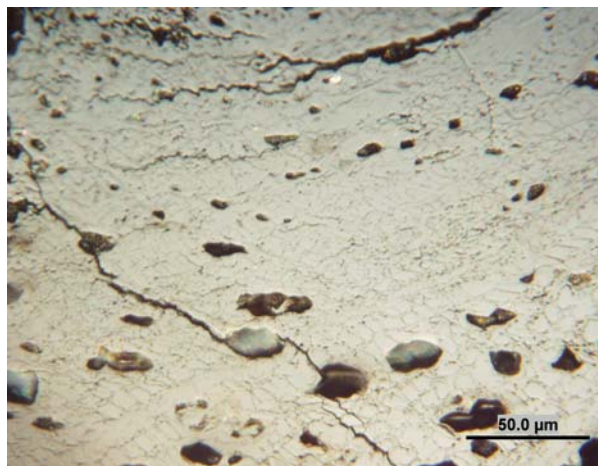
Obr. 3 Slabě humifikované pletivo - metakaolin, 140° C, 1 týden



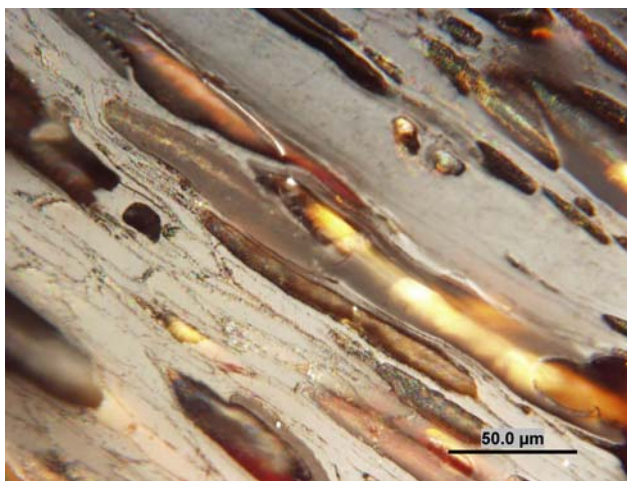
Obr. 6 Silně humifikované a odrazné pletivo, metakaolin, 200° C, 1 den



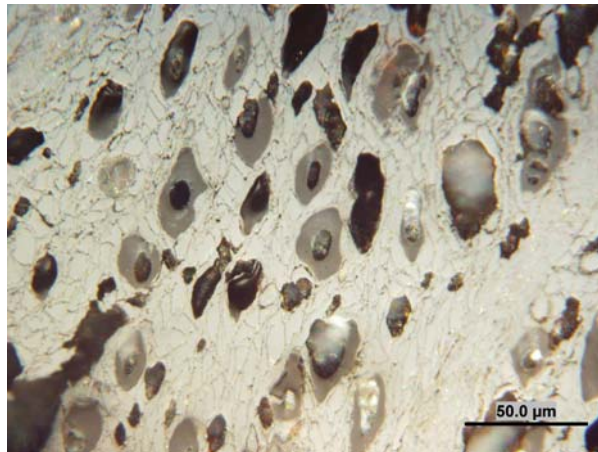
Obr. 4 Slabě humifikované pletivo - metakaolin, 140° C, 1 týden



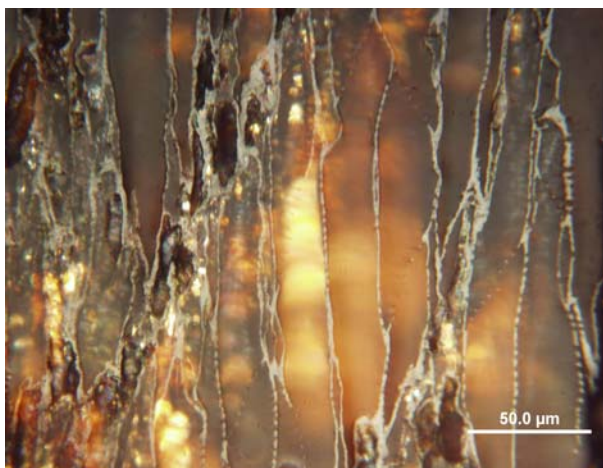
Obr. 7 Silně humifikované a odrazné pletivo s póry po odplynění rezinitu, metakaolin, 200° C, 1 den



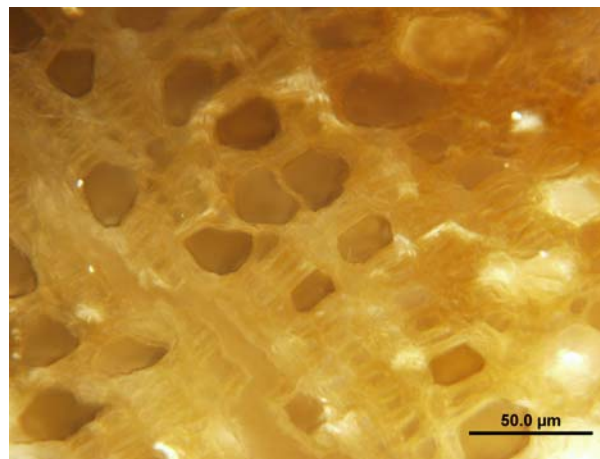
Obr. 5 Silně humifikované a odrazné pletivo, metakaolin, 200° C, 1 den



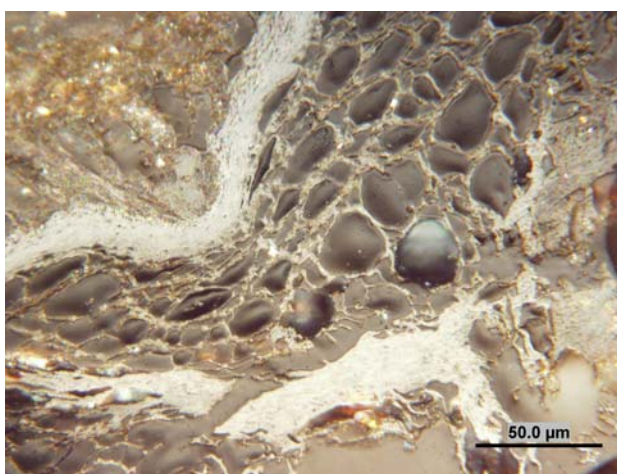
Obr. 8 Humifikované, zgelovatělé a odrazné pletivo s odplyněnými rezinitu, metakaolin, 200° C, 1 den



Obr. 9 Humifikované a více odrazné buněčné stěny - metakaolin, 200° C, 1 týden



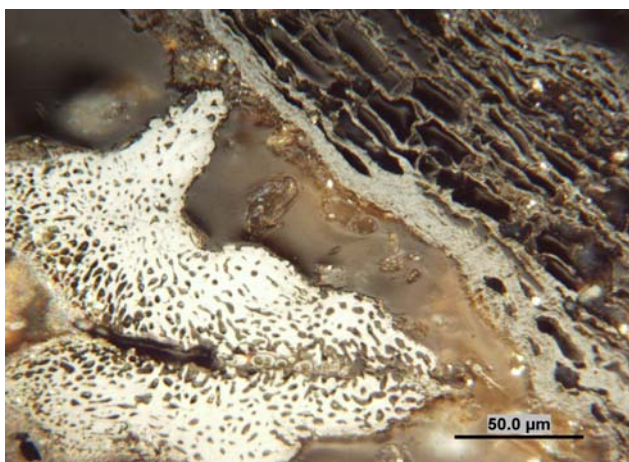
Obr. 12 Slabě deformované pletivo, metatuf, 140° C, 1 den



Obr. 10 Humifikované a více odrazné buněčné stěny pletiva se zgelovaltěními okraji, metakaolin, 200° C, 1 týden



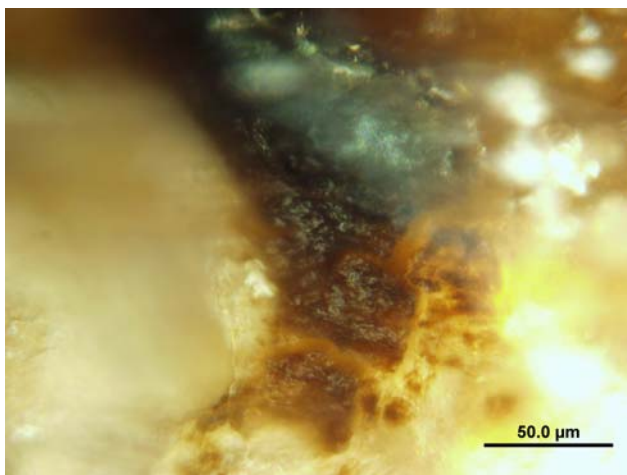
Obr. 13 Částečně deformované pletivo, metatuf, 140° C, 1 týden



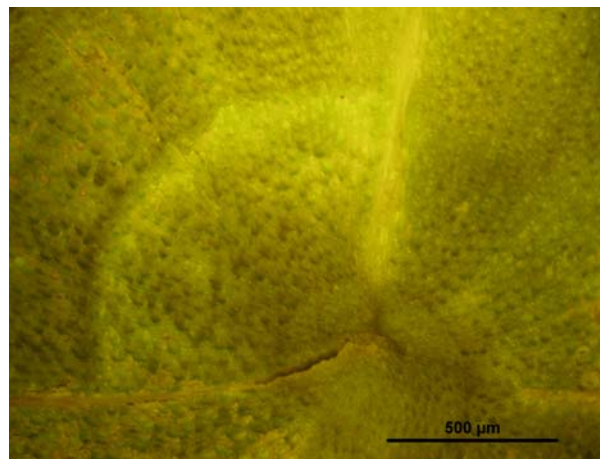
Obr. 11 Humifikovaný okraj buněčného pletiva a porézní více odrazný útvar, metakaolin, 200° C, 1 týden



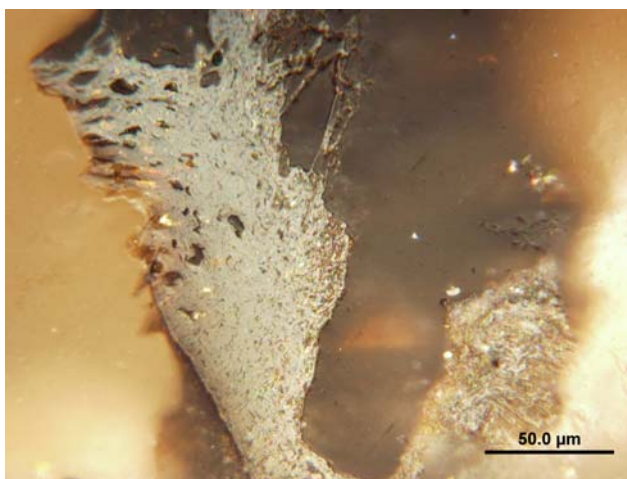
Obr. 14 Fragment částečně humifikovaného pletiva, metatuf, 200° C, 1 den



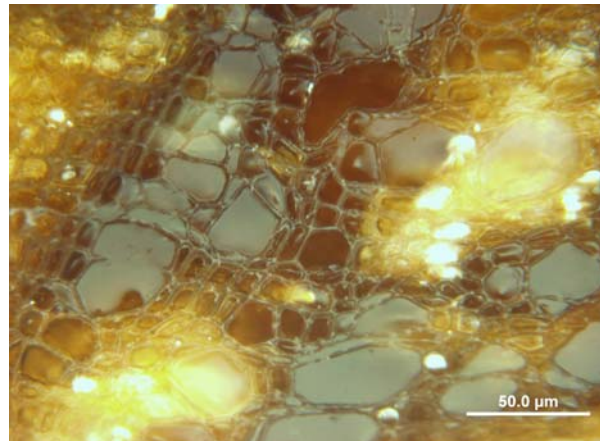
Obr. 13 Fragment křehkého, částečně humifikovaného pletiva, metatuf, 200° C, 1 den



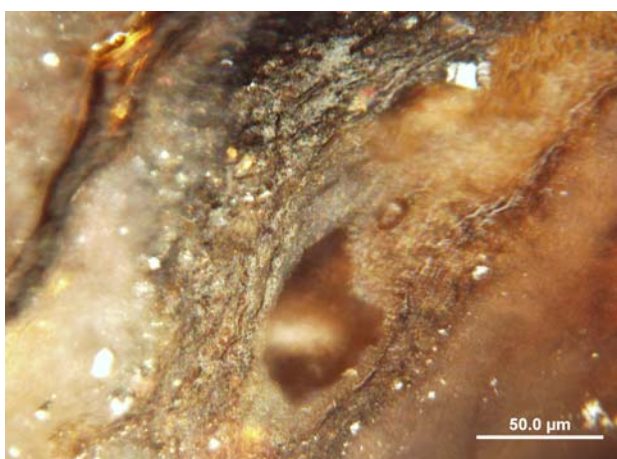
Obr. 17 Slabě deformované pletivo, řez dřevem ve fluorescenčním uspořádání, metakaolin+ metatuf, 140 °C, 1 den



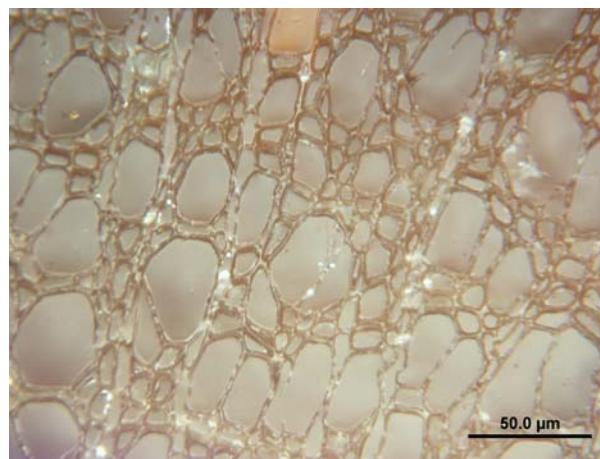
Obr. 15 Humifikované, zgeloatěné a více odrazné pletivo, metatuf, 200° C, 1 týden



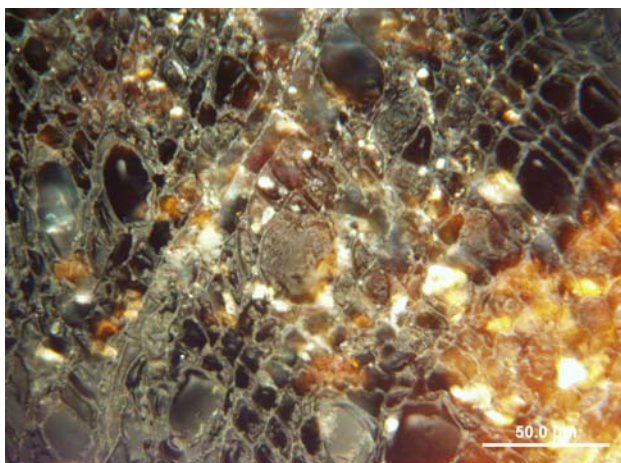
Obr. 18 Slabě deformované pletivo s výplně a barevnými reflexy celulózy a ligninu, metakaolin+ metatuf, 140° C, 1 den



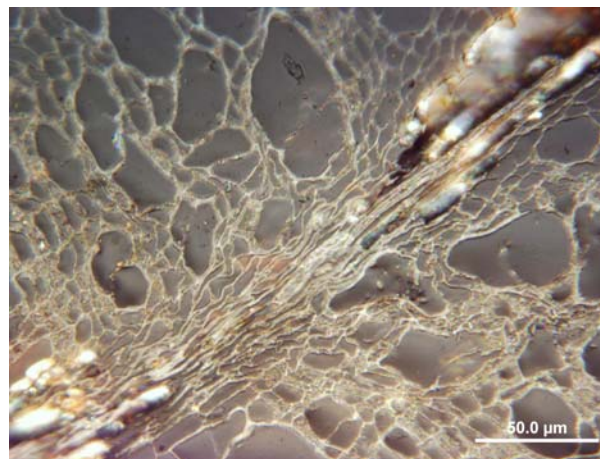
Obr. 16 Částečně humifikované mineralizované pletivo, metatuf, 200° C, 1 týden



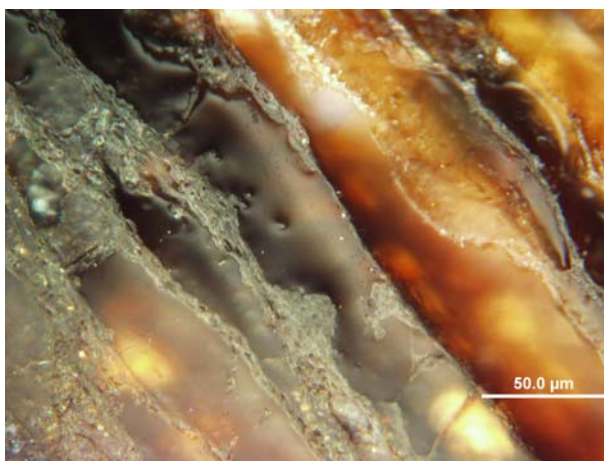
Obr. 19 Slabě deformované pletivo, metakaolin+ metatuf, 140°C, 1 den



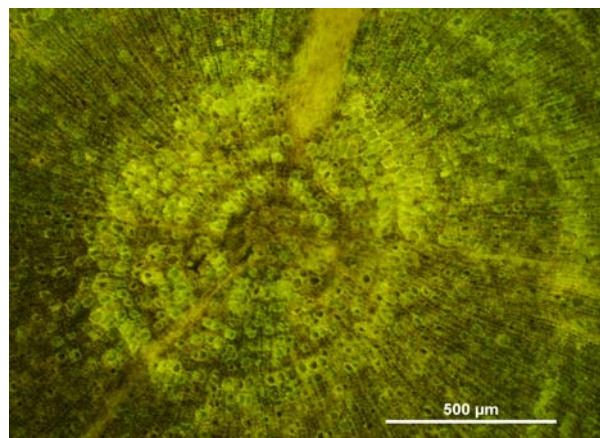
Obr. 20 Částečně humifikované pletivo, metakaolin+metatuf, 140° C, 1 týden



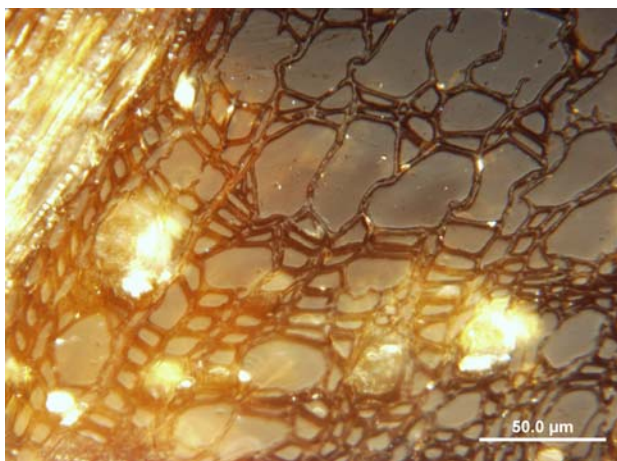
Obr. 23 Částečně deformované a slabě humifikované buněčné pletivo, metakaolin+ metatuf, 200° C, 1 den



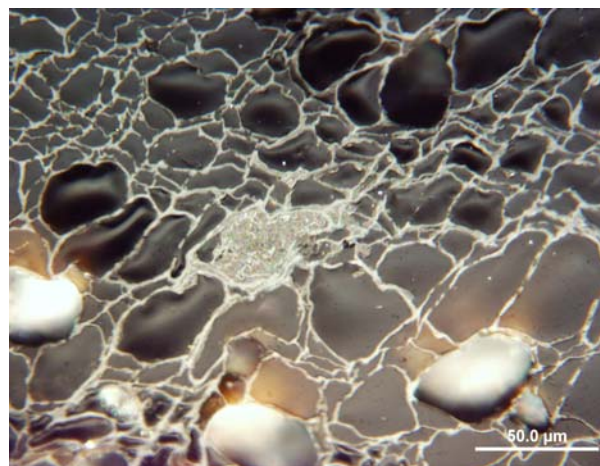
Obr. 21 Částečně humifikované buněčné stěny, metakaolin+metatuf, 140° C, 1 týden



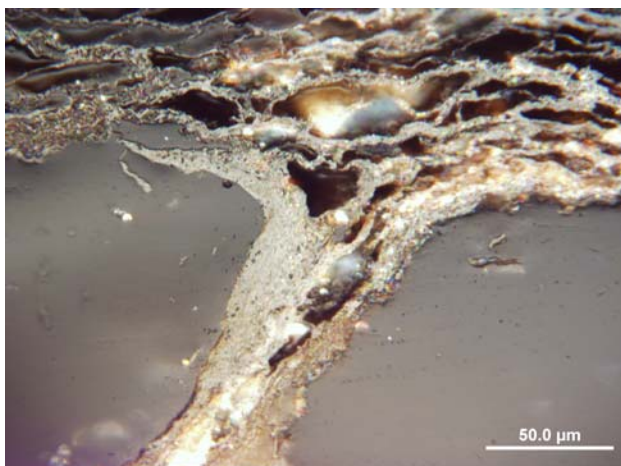
Obr. 24 Slabě deformované pletivo, řez dřevem ve fluorescenčním uspořádání, metakaolin+metatuf, 200° C, 1 týden



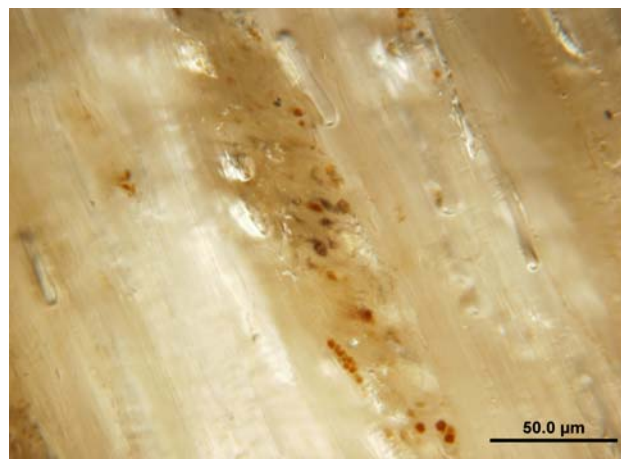
Obr. 22 Slabě deformované pletivo se zvýrazněnými buněčnými stěnami a zbytky barevných reflexů, metakaolin+metatuf, 200° C, 1 den



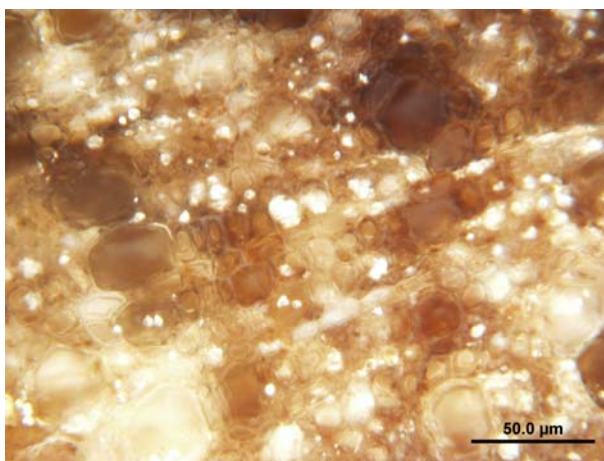
Obr. 25 Deformované, slabě humifikované, více odrazné pletivo s jemně porézní gelovou výplní uprostřed, metakaolin+ metatuf, 200° C, 1 týden



Obr. 26 Deformované a zčásti humifikované, více odrazné pletivo, metakaolin+metatuf, 200°C, 1 týden



Obr. 28 Pletivo původního vzorku dřeva



Obr. 27 Pletivo původního vzorku dřeva

BLAHOPŘÁNÍ

Dne 19. 5. 2011 v Praze úspěšně obhájila RNDr. Marta Valášková, CSc. doktorskou disertační práci na téma „*Modifikace a hodnocení fylosilikátů*“ a byl jí udělen titul doktor věd. Za Českou společnost pro výzkum a využití jílů jí srdečně blahopřejeme.

Miroslav Pospíšil a Martin Šťastný

AKTUALITY

EUROCLAY '11

26. června až 1. července 2011
Antalya, Turecko
Organizuje: Turecká jílová skupina
Kontakt: www.euroclay2011.org,
e-mail: asumant@metu.edu.tr

ICAM 2011, (10th Int. Congress for Applied Mineralogy)

1. – 5. srpna 2011
Trondheim, Norsko

Organizuje: Mezinárodní výbor pro aplikovanou mineralogii

Kontakt: www.icam2011.org

GOLDSCHMIDT 2011

14. – 19. srpna 2011
Praha, Česká republika
Organizuje: Geochemická společnost a Evropská geochemická asociace
Kontakt: www.goldschmidt2011.org

XXII CONGRESS AND GENERAL ASSEMBLY OF THE IUCr

22. - 30. srpna 2011
Madrid, Španělsko
Kontakt: www.incr2011madrid.es

7. EVROPSKÁ KONFERENCE O MINERALOGII A SPEKTROSKOPII (ECMS 2011)

4.- 7. září 2011
Postupim, Německo
Kontakt: www.physchemgeo.com/ECMS

7. MEZINÁRODNÍ KONFERENCE O DIAGENEZI (Cambridge)

15.-16.. září 2011
Cambridge, Velká Británie
Kontakt: cj302@cam.ac.uk nebo njt41@cam.ac.uk

GEOMED 2011

4. mezinárodní konference v lékařské geologii
20.-25. září 2011
Bari, Itálie
Organizuje: IMGA a AISA
Kontakt: www.geomed2011.it,
e-mail: registration@geomed2011.it

1. MEZINÁRODNÍ KONFERENCE O JÍLECH A JÍLOVÝCH MINERÁLECH V AFRICE

19.-21. října 2011
Bloemfontein, Jižní Afrika
Kontakt: africaclays@gmail.com

10. MEZINÁRODNÍ SYMPOSIUM O KERAMICKÝCH MATERIÁLECH A KOMPONENTECH PRO ENERGETICKÉ A ENVIRONMENTÁLNÍ APLIKACE

20. - 24. května 2012
Drážďany a Mnichov, Německo
Kontakt:
info@cmcee.de, www.cmcee12.de/contact.html

11. MEZINÁRODNÍ SYMPOSIUM O SESUVECH A PROJEKTOVANÝCH SVAZÍCH a 2. SEVEROAMERICKÉ SYMPOSIUM O SESUVECH

2.-8. června 2012
Banff, Alberta, Kanada
Kontakt: chair@isl-nasl2012.ca nebo
Corey.Froese@ercb.ca, www.ISL-NASL2012.ca

34. MEZINÁRODNÍ GEOLOGICKÝ KONGRES

5. – 10. srpna 2012
Brisbane, Austrálie
Kontakt: info@34igc.org, www.34igc.org

6. STŘEDOEVROPSKÁ JÍLOVÁ KONFERENCE

4. - 9. září. 2012
Průhonice, Praha, Česká republika
Organizuje: Česká společnost pro výzkum a využití jílu ve spolupráci se slovenskou, polskou, maďarskou, chorvatskou a německo-rakousko-švýcarskou jílovou společností
Kontakt: www.mecc2012.org
e-mail: pospisill@karlov.mff.cuni.cz

15. MEZINÁRODNÍ JÍLOVÁ KONFERENCE (15ICC)

23.-28. června 2013
Rio de Janeiro, Brazílie
Organizuje: Brazílská jílová skupina pro AIPEA
Kontakt: [www.stranky se připravují](http://www.stranky.se.pripravuji)
e-mail: mcumann@cetem.gov.br

IMA2014

Srpen-září 2014
Jižní Afrika
Organizuje: Mezinárodní mineralogická asociace
Kontakt: www.ima2014.co.za
e-mail: info@ima2014.co.za

Vydává:

Česká společnost pro výzkum a využití jílu
V Holešovičkách, 41
182 09 Praha 8 - Libeň
tel.: 266 009 490, 410 fax: 268 866 45

Registrační číslo: MK ČR E 17129

Editor:

RNDr. Martin Šťastný, CSc.
e-mail: stastny@gli.cas.cz, stastny.cm@seznam.cz

Členové redakční rady:

Prof. RNDr. Jiří Konta, DrSc.
RNDr. Karel Melka, CSc.
RNDr. Miroslav Pospíšil, Ph.D.
Mgr. Jana Schweigstillová, Ph.D.

Technický redaktor:

Jana Šreinová

Vychází 20. 5. 2011

Tištěná verze: ISSN 1802-2480

Internetová .pdf verze: ISSN: 1802-2499