

ovšem třeba plánovitého postupu a peněžního vybavení. Preji úpřímně Slovensku na této nové cestě nejlepších úspěchů a my, na našem Ústavu sklářství a keramiky na technice v Praze rádi budeme nápomocni.

O metabentonitu a halloysitu na Slovensku

RUDOLF BARTA, MIROSLAV ČÁP, VLADIMÍR ŠATAVA:

Koncem loňského roku obdrželi jsme od *Inšpektorátu prieskumu a ťažby keramických surovín v Prešove* několik vzorků rozličných hornin a zemin z výzkumu, jež Inšpektorát provádí. Vzorky podrobili jsme v našem ústavu výzkumu a zatím podáváme předběžnou zprávu o dvou zajímavých zeminách, o *metabentonitu z Kuzmice u Prešova* a o *halloysitu z Michalovců*. O prvném nalezišti nebyla dosud žádná zpráva uveřejněna, a nebylo ani známo, že podobná zemina se u nás vyskytuje. O výskytu halloysitu podal již zprávu p. *ing. dr. O. Kallauner ml.* na základě výzkumů konaných ve Výzkumném ústavě Čsl. keramických závodů, nár. podnik v Brně.¹⁾ Poněvadž však také náš výzkum této druhé zeminy pokročil, bude snad vítáno uveřejníme-li o ní několik údajů neboť rozličným jílovým nerostům věnujeme zvláštní pozornost.

Metabentonit z Kuzmice byl nám dodán v kusech, vzhledu spíše opuky, na povrchu znečištěný železitými látkami, na lomu barvy čistě bílé. Ponořením do vody nastal dosti rychlý rozpad na hrubá zrnka o nabitném povrchu. V takovémto stavu nebyla zemina žádného zpracování schopna a proto jsme ji semleli v porcelánovém bubínku, tak, že prošla sítím o 10.000 otv/cm².

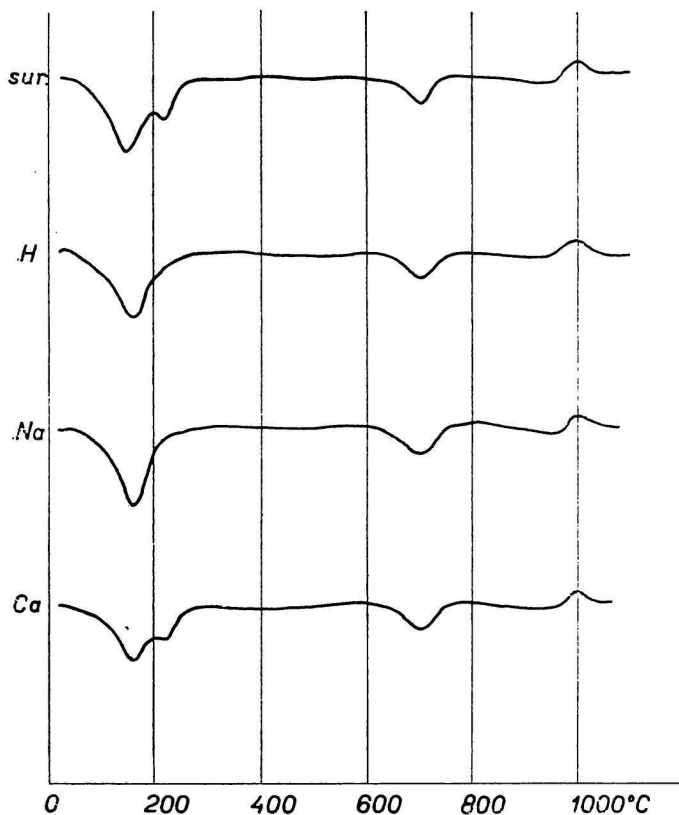
Chemický rozbor zkoumané zeminy z Kuzmice obnášel:

ztráta žíháním	7,28 %
SiO ₂	77,95 %
Al ₂ O ₃	11,80 %
Fe ₂ O ₃	0,30 %
TiO ₂	stopy
CaO	0,38 %
MgO	2,25 %
celkem	99,96 %

Z tohoto chemického rozboru vyplývá vzorec 2 Al₂O₃.25 SiO₂.8 H₂O, jež není vzorcem žádné chemické sloučeniny, nýbrž byl vypočten jen po zjištění poměru Al₂O₃ : SiO₂ : H₂O. Za účelem zjištění mineralogického složení provedli jsme thermický rozbor, analysu krystalové struktury X-paprsky a pořídili snímek pod elektronovým mikroskopem. Thermický rozbor byl proveden metodou popsanou *Robertsem*, jak ji sestavil na našem ústavu *ing. M. Čáp*.²⁾ Jednak byl rozbor ten konán na vzorku přírodním, jednak na dialysovaném, tedy na H — zemině. Pro zjiš-

tění vlivu druhů adsobovaných iontů proveden ještě také thermický rozbor Na - zeminy a Ca - zeminy, které jsme si z H - zeminy připravili. (Obr. 1.). Debyeogram metabentonitu, vyobrazený

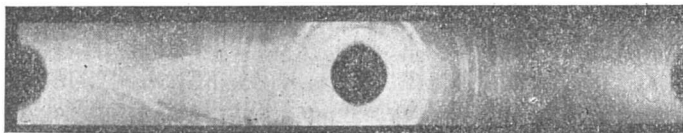
Metabentonit Kuzmica



obr. č. 1. Diferenciální thermické rozборы metabentonitu z Kuzmice

- a) původního,
- b) dialysovaného čili H — metabentonitu,
- c) Na — metabentonitu,
- d) Ca — metabentonítu.

na obr. č. 2., pořízen přístrojem fy. Philips s Cu-anodou, při napětí 28,5 kW, 32 mA a clonou 1 mm. Bylo použito niklového filtru o tloušťce 0,1 mm. Exposice obnáší 2 hodiny. Vyčíslení provedeno porovnaním vypočtených mřížkových konstant s údaji pro jílovinové nerosty, udávanými v lit.⁸⁾. Debyeogramy obstarali jsme se svolením prof. dr. A. Ondřeje a doc. dr. J. Kašpara na Minerologickém ústavu Vysoké školy chem. tech. inž. v Praze. Snímky na



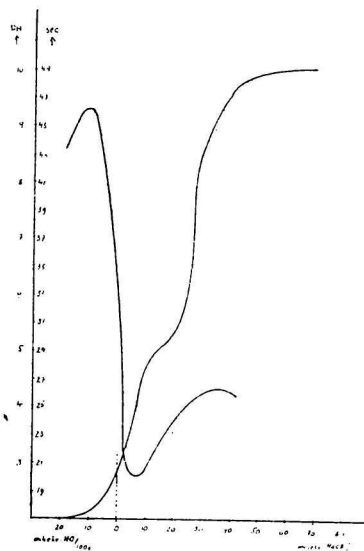
Obr. č. 2. Debyeogram přírodního metabentonitu.

elektronovém mikroskopu pořídili jsme na přístroji fy. Trübe s kombinovanou optikou magneticko-elektrostatickou na Fysikálním ústavu Karlovy University s dovolením dr. Rozsívala a prof. Veselého. Preparát zhotoven z vodní suspence na kolodiové folii, fotografie přináší obr. č. 3.

Elektrodialýsou byla zemina zbavena adsorbovaných elektrolýtů a potenciometrickou titrací stanovena její sorpční kapacita. Použité způsoby jsou popsány v pojednání *ing. dr. Vl. Šatavy*: O minerálním složení a sorpční kapacitě keramických zemín, Zprávy Čsl. keramické a sklářské společnosti roč. 1949 č. 2. Byla naměřena hodnota 28 miliekvivalentů NaOH na 100 g suché zeminy, 105°C. Na průběhu křivky viskosity, znázorněné na obr. č. 4. jeví zemina bentonitický charakter. Objevuje se maximum viskosity v ekvivalentním bodě neutralisace; jest však as. 4 kráté nižší, než u obvyklých bentonitů, což jest způsobeno menším botnáním,



Obr. č. 3. Metabentonit pod elektronovým mikroskopem. (20.000 kráté zvětšeno).



Obr. č. 4. Závislost viskosity suspence H —metabentonitu na množství NaOH a HCl.

Na obr. č. 4 znázorněna závislost viskosity suspence H-metabentonitu na množství NaOH a HCl. Poněvadž se jednalo v těchto případech o zředěné suspence 6,94 g na 100 ml bylo možno pracovat na Höpplerově kuličkovém viskosimetru. Hodnoty jsou udávány pouze jako doba pádu skleněné kuličky. Při zjišťování viskosity v závislosti na koncentraci a gradientu rychlosti použito rotačního viskosimetru Brookfield a výsledky znázorněny na obr. č. 5.

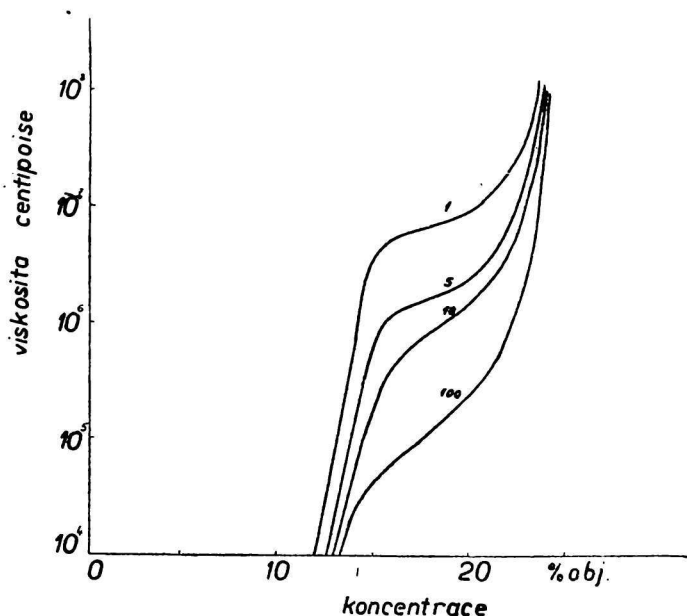
Pokusili jsme se s zeminou, semletou v kulovém mlýnku za mokra, provést také technologické zkoušky. Získali jsme však gelovitou hmotu, příliš řídkou k vytváření, a proto bylo třeba zahustiti ji odpařováním. Ze získaného těsta, jež bylo spíše lepkavé než plastické, zhotoveny pokusné cihelky jež sušeny při 105°C a pak vypalovány při 800, 900 a 1000°C. Bylo však možno stanovit pouze smrštění, neboť pálením všechny cihelky popraskaly. Obsah rozdělovací vody činil 38,0%, smrštění sušením 14,0%, smrštění pálením na uvedené teploty 14,2—15,3 a 16,4%.

Již z thermického rozboru bylo možno souditi, že se jedná o *nerost skupiny montmorillonitu*. Teploty přeměn odpovídají totiž dosti přesně hodnotám udávaným v literatuře. Nalezli jsme maxima endothermických reakcí při teplotách 146, 217 a 704°C. a exothermických reakcí při 995°C a sice jako průměrné hodnoty ze 7 měření. Zjištěno, že *adsorbované ionty mají vliv na dehydrataci minerálu*, což se projevilo v průběhu thermické křivky. Dialysovaná zemina dává pouze jedno maximum při nízkých teplotách, jež zůstává nezměněno i při adsorbování iontů. Je-li zemina nasycena Ca ionty, objevuje se druhé maximum při teplotě 217°C, právě takové, jako u vzorku původního. To nasvědčuje, že původní přírodní vzorek jest nasycen Ca ionty. Upozorňujeme, že thermické křivce, kterou jsme zjistili, chybí maximum endothermické reakce při 800°C, které jest při pravých montmorillonitech obvyklé. Také při Debyeogramech nebyla nalezena naprostá shoda s čistým montmorillonitem, nýbrž nalezené čáry se mu pouze velmi blíží. Rovněž zkoumání elektronovým mikroskopem potvrzuje, že se jedná o nerost skupiny montmorillonitu. Thermickým rozbohem, analysou X-paprsky i elektronovým mikroskopem prokázáno, že se jedná o hmotu stejnorodou, tedy o *samostatný nerost*.

Ve skupině nerostů montmorillonitu nenalezli jsme však žádný nerost podobného chemického složení. Při něm jest totiž nápadný mimořádně vysoký obsah kyslíčnicku křemičitého. Náš nerost má poměr $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 1 : 12, kdežto u čistého montmorillonitu obnáší 1 : 4. Tento rozdíl SiO_2 , odpovídající kolem 20 váhových procent nebyl žádným způsobem zjištěn v podobě volného křemene, jak by se snad mohlo očekávat. Také sorpční kapacita neodpovídá vysokým hodnotám montmorillonitů, 60 až 100 proti našim 28 miliekv./100 g. Vyslovujeme názor, že onen nadbytečný kysličník

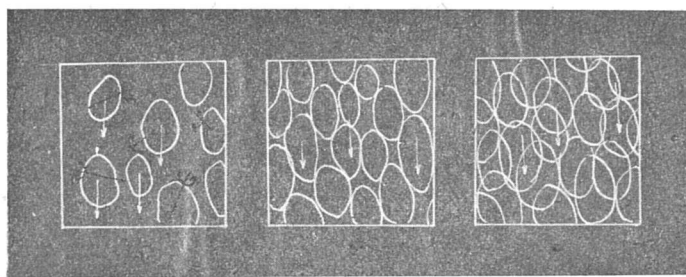
křemičitý jest uložen mezi oněmi elementárními krystalovými vrstvami montmorillonitu. Tak se omezuje sorpční kapacita, protože aktivní vnitřní plochy jsou utěsněny kyslíčkem křemičitým. Zabraňuje se vnikání vody a tedy i botnání. Tím si lze vysvětliti také anomální viskositu suspensí. Především nejeví tyto suspence žádnou thixotropii. Z obr. č. 5. jest viděti zajímavý průběh viskosity v závislosti na koncentraci suspence při různých obrátkách viskosimetru (gradientu rychlosti). Při koncentraci asi 15% dle objemu jeví se na křivkách ostrý zlom, zvláště při malém gradientu rychlosti. Táto část křivky jest typickou pro strukturní viskositu gelů, kterou studoval svého času Vl. Daneš⁴.) Rovněž v našem případě se jedná o *tečení gelů*, ale s velmi nízkým *prahem čili mezi tečení*, jež se projevuje právě při nízkých gradientech rychlosti. Při nižších koncentracích jsou částice dosti vzdáleny od sebe, takže mají volnost pohybu (rotace) a viskositá vzrůstá rychle s koncentrací suspence. Nad 15% přiblížily se částice zeminy tak, že se jich nabohtalé lehce deformovatelné obaly dotýkají. Částice se při svém pohybu deformují, orientují se ve směru tečení a klouzají po sobě, takže jest zabráněno jejich rotaci, tím se sníží adsorpce energie, potřebná k rotaci a viskositá nestoupá.

Poněvadž mez tečení jest velmi nízká, nemá gel takovou pevnost, aby mohl dokonale ztuhnouti a proto se neprojevuje



Obr. č. 5. Strukturní viskositá suspence původního metabentonitu.

thixotropie. Pozoruhodné jest, že při koncentraci nad 15 objemových procent suspense jsou velmi stabilní, takže nesedimentují a chovají se jako gely, přesto, že jsou tekuté. Cizí tělesa o větší specifické váze, vložená do takovýchto suspensí, v nich nesedimentují. Tyto anomální křivky závislosti viskozity na koncentraci nebyly dosud na suspensích zemín pozorovány, ani nikde v literatuře popsány. Podobné zjevy byly však zjištěny u vodních suspensí škrobu do různého stupně nabobtnalých a tím do jisté míry podobných naší zemině od Kuzmice. Wo. Ostwald a V. Trakes⁵⁾ pozorovali podobný zjev u některých koloidních barviv.



Obr. č. 6. Znázornění deformování a orientování částice při tečení suspense metabentonitu.

- a) malé koncentrace,
- b) 15% objemových,
- c) velké koncentrace.

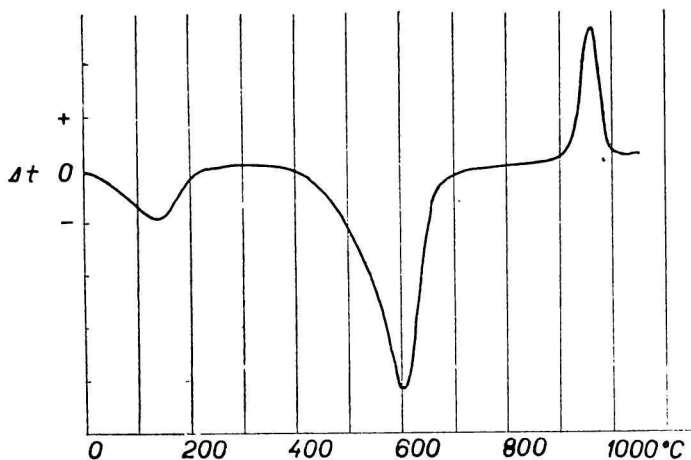
Na základě vykonaných výzkumů lze tedy prohlásiti, že *zemina od Kuzmice spadá do skupiny montmorillonitu*. Dotazem u dr. R. E. Grima z geologického ústavu v Urbana, Illinois, USA, jsme zjistili, že podobná zemina byla objevena také u nich a nazývána *metabentonitem*. Proto i my označujeme zeminu od Kuzmice jako metabentonit. Domnívame se, že název ten se dobře hodí také proto, že vyjadřuje domněnku, že zemina vznikla metamorfosou bentonitu. Tomu nasvědčuje zmenšená vzdálenost elementárních vrstev v c ose krystalu 8,9 Angoströmů, proti 14 u pravého montmorillonitu, měřená Debyeovou methodou na průchod. To si lze vysvětlit mezivrstevným stažením působením utěšňujícího kysl. křemičitého.

Druhá zkoumaná zemina byla nalezena *Inšpektorátem průzkumu a těžby keramických surovin u Michalovců*. Při jejím výzkumu postupovali jsme obdobným způsobem, jako jsme popsali v předešlých odstavcích. Zde však již na prvý pohled se jevil vzo:

jako nestejnorodý. Makroskopickým ohledáním jsme shledali, že obsahuje větší i zcela drobné pecky, skládající se, jak jsme se zhotovením Debyeogramu přesvědčili, z velejemných zrněk křemene, vesměs menších, než 1 mikron. Odebrali jsme průměrný vzorek tím způsobem, že jsme původní zeminu plavili sítím o 10.000 otv/cm² a zbytek obnášel 1,12%. Plavená zemina dialysována a chemický rozbor dal tato čísla:

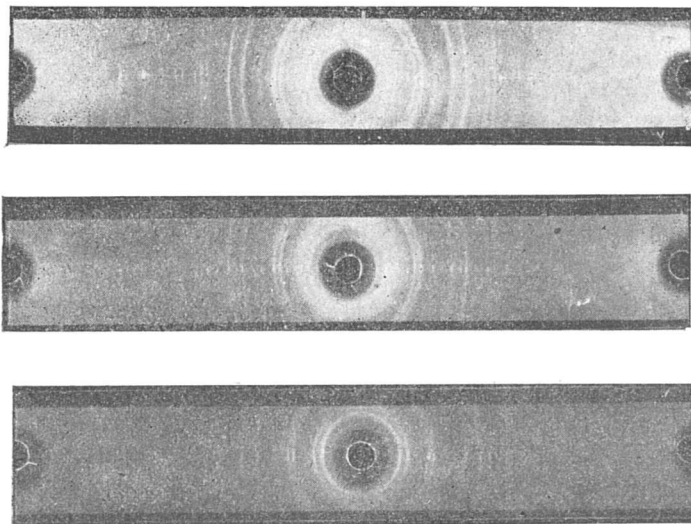
Ztr. žiháním	14,12%
SiO ₂	47,80%
Al ₂ O ₃	34,90%
Fe ₂ O ₃	2,05%
TiO ₂	0,00%
CaO	0,40%
MgO	0,50%
celkem	99,77%

O nerostném složení hleděli jsme se přesvědčiti diferenciálním termickým rozbořem, analysou X-paprsky a prohlížením pod elektronovým drobnohledem. Jak z obrázků č. 7, až 9 patrně jest



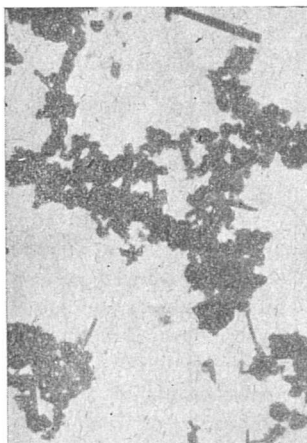
Obr. č. 7. Diferenciální termický rozbor halloysitické zeminy z Michalovců.

zkoumaná zemina směsí kaolinitu s halloysitem, s příměsí velejemného křemene. Dále byla stanovena sorpční kapacita potenciomrickou titrací a nalezena hodnota 4 milliekvivalenty 100 g, tedy nepatrná, odpovídající kaolinitickým zeminám, k nimž počítáme i halloysit.



Obr. č. 8. Debyeogram halloysitické zeminy.

- a) sedlecký kaolín,
- b) zkoumaná zemina,
- c) halloysit z Eureky z USA.



Obr. č. 9. Halloysitická zemina od Michalovců pod elektronovým drobnohledem.

Pokusili jsme se provést také obvyklé technologické zkoušky. Rozdělavací vody obnášela zemina 19,9%, sesýchání bylo 8,4% pálením na 800°C smrštila se zemina o 12,9% na hmotu o nasákavosti 27,12%. Pálením na 900°C nastalo smrštění o 12,6%, avšak nasákavost nebylo možno určit. Barva vypálených cihel byla světle cihelná.

Z á v ě r.

Zkoumali jsme dvě zeminy, odeslané do Ústavu sklářství a keramiky na Vysoké škole technické v Praze Inspektorátem prieskumu i ťažby v Prešově na Slovensku. Zemina od Kuzmice jest metabentonitem. V literatuře nebylo dosud pojednáno o anomálních vlastnostech suspensí těchto zemin.

Zjistili jsme, že suspense s koncentrací nad 15% podle objemu chovají se jako gel s velmi nízkou mezí tečení. Nad zmíněných 15% viskositá v určitém rozmezí se stoupající koncentrací nestoupá, a to si vysvětlujeme strukturním tečením gelu. Při nižších koncentracích jsou částice dosti vzdáleny, takže mají volnost pohybu rotace a viskositá vzrůstá s koncentrací suspense při tečení. Nad 15% se částice přibližují k sobě tak, že jich nabobtnalé a lehce deformovatelné obaly se dotýkají. Takovéto částice se při svém pohybu deformují, orientují se ve směru tečení a klouzají po sobě, takže viskositá nestoupá. Poněvadž mez tečení jest velmi nízká, nemá gel takovou pevnost, aby mohl dokonale ztuhnouti a proto se neprojevuje thioxotropie. suspense nad 15% jsou stabilní, nesedimentují, cizí tělesa o větší specifické váze v nich prakticky neklesají, a chovají se jako gely, přesto, že jsou tekuté. Na průběh křivky viskosity v závislosti na množství přidaného louhu jeví zemina bentonitický charakter. Objevuje se maximum viskosity v ekvivalentním bodě neutralisace. Jest však as $4\times$ nižší, než u obvyklých bentonitů, a to způsobem menším botnáním. Křivka diferenciálního thermického rozboru liší se od křivky montmorillonitu tím, že jí chybí maximum odpovídající endothermické reakci při 800°C . Zjištěno že druh adsorbovaných iontů má vliv na průběh dehydratace. Při jednomocných iontech H, Na i K jeví se přibližně stejně a jen jedno maximum při 146°C , kdežto u dvojmocných iontů jako Ca přistupuje ještě druhé maximum při 217°C .

Sorpční kapacita byla stanovena potenciometrickou titrací elektrodialysované zeminy. Na základě provedených výzkumů vyslovili jsme domněnku, že kysličník křemičitý, jehož jest přítomno více, než odpovídá obvyklým montmorillonitům, jest uložen mezi elementárními krystalovými vrstvami montmorillonitu, a nazvali jsme zeminu metabentonitem.

Druhá zkoumaná zemina se ukázala jako směs balloysitu kaolinitu, s menší příměsí křemene o zrnkách pod 1 mikron.

To bylo potvrzeno thermickým rozbořem, Debyeogramem a elektronovým mikroskopem.

Vzdálenost mezi elementárními krystalovými rovinami jest snížena ze 14 na 8,9 Angströmů.

Conclusion.

We investigated two earths sent to the „Institute for Glass and Ceramics at the Technical University in Prague” by the Inspectorate for Research and Mining at Prešov in Slovakia. The

earth from the region of Kuzmice is a *metabentonite*. In the literature has not been dealt with the anomalous properties of suspensions of these clays as yet. We found that suspensions with a concentration of over 15% (measured by volume) behave as a gel with a very low limit of flow. That is the reason why no thixotropic signs can show themselves. Between certain limits the viscosity does not rise beyond the 15% mentioned above with the increasing concentration, which we explain as a consequence of structural flow of the gel. At lower concentrations the particles are rather distant from one another so that they can freely move (rotate) when flowing takes place and the viscosity increases with the concentration of the suspension. Above 15% the particles draw so near to one another that their swelled and easily deformable covers touch one another. Such particles deform during their motion; they orientate themselves in the direction of the flow and they glide at one another so that the viscosity does not increase. The limit of flow being very low, the gel has not got such a strength as necessary to solidify perfectly and that is the reason why no thixotropic signs show themselves. Suspensions of over 15% are stable, they do not deposit sediments, foreign bodies having a greater specific weight do not sink down in them and they behave like gels although they are liquid. The course of the curve showing the dependence of the viscosity on the amount of lye added proves the bentonite character of the earth. A maximum of viscosity appears in the equivalent neutralization point. It is, however, about four times lower than the maximum of viscosity of normal bentonites, which is caused by a smaller swelling. The curve of differential thermal analysis differs from that of montmorillonite by missing the maximum corresponding to the endothermic reaction at 800°. It has been ascertained that the sort of ions adsorbed has an influence on the course of dehydration. With monovalent ions as e. g. H, Na and K it appears nearly the same and there is only one maximum at 146°, whereas bivalent ions, as e. g. Ca, there is another maximum at 217° in addition.

The absorption capacity has been determined by potentiometric titration of electrolysed earth. On the base of investigations which we have carried out, we have expressed the opinion that the silica, if present in a greater proportion than that corresponding to the usual montmorillonites, is embedded in the elementary crystal layers of montmorillonite and we called this mineral *metabentonite*.

The second investigated mineral earth proved to be a mixture of halloysite and kaolinite with a rather small admixture of quartz in grains of a size under 1 micron. This has been confirmed by thermal analysis, by a Debeyogram and by the electronic microscope.

З а к л ю ч е н и е.

Мы исследовали два сорта глинистых пород, которые послал инспекторат по исследованию и добыванию ископаемых в Прешове в Словакии, факультету стекла и керамики при высшем техническом учебном заведении в Праге. Глинозем из г. Кузмице является метабентонитом. О различных свойствах его суспензии этихглин в литературе не было ничего найдено. Было найдено, что суспензия с концентрацией выше 15% по объему выгладить как гел с очень низкой границей текучести. Поэтому тиксотропие не может проявиться. Выше упомянутых 15%, вязкость в определенных границах с повышением концентрации не повышается, что объясняется структурным течением гелия. При низших концентрациях частицы находятся довольно далеко друг от друга, поэтому при течении имеют возможность движения (ротации), а вязкость растет с концентрацией суспензии. Выше 15% частицы приближаются к себе так близко, что увеличенные и легко деформирующиеся оболочки к себе прикасаются.

При своем движении такие частицы деформируются, ориентируются в направлении течения и по себе скользят, так что вязкость не повышается. Так как граница течения очень низкая гел не имеет такой прочности, чтобы мог совершенно ствердеть и поэтому не проявляет тиксотропию. Суспензии выше 15% являются устойчивыми, не осаждаются, чужие частицы имеющие высший специфический вес в них не падают ко дну и ведут себя как гел, даже и в том случае когда они находятся в жидком состоянии. На основании кривой вязкости в зависимости на количество прибавленной щелочи роаявляет и глинозем характер бентонита. Максимум вязкости проявляется в эквивалентной точке нейтрализации. Эта точка лежит приблизительно 4 раза ниже чем у обыкновенных бентонитов, это объясняется меньшим набуханием. Кривая дифференциальность термического разбора отличается от кривой монтмориллолита тем что не имеет максимум отвечающий эндотермической реакции при 800° С. Было доказано, что сорт адсорбируемых ионов влияет на дегидратацию. При одновалентных ионах H, Na, и K проявляется приблизительно одинаковая дегидратация и его максимум находится при 146°, а у двухвалентных ионов как Ca прибавляется второй максимум при 217° С.

Адсорбционная емкость была определена потенциометрической титрацией электролизированного глинозема. На основании произведенных исследований было высловлено предложение, что Si O₂, в случае имеется ли его больше чем в нормальном монтмориллоните, находится между элементарными кристаллическими слоями монтмориллонита и мы его назвали ментабен тонитом.

В другом исследуемом глиноземе мы определили смесь галлоизита и каолина с малым количеством кремня величиной меньше одного микрона. Это было подтверждено термическим разбором дебиограмом и электронным микроскопом.

L i t e r a t ú r a .

1. O. Kallauner ml.: Stavivo 26, 373 (1948). 27, 293, 512, (1949).
2. Roberts: Trans. Brit. Soc. 44, 69 (1945).
3. Mehmel: Berichte d. K. G. 19, 295 (1938).
4. Vl. Daneš: Kolloid Zeit. 73, 174 (1935).
5. Wo. Ostwald, V. Trakes: Kolloid Zeit. 68, 42 (1934).