

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
KATEDRA GEOLOGIE

**NÁHRADA METAKAOLINU JAKO SUROVINY  
PRO VÝROBU GEOPOLYMERŮ**

**diplomová práce**

**Pavel Niederle**

**Environmentální geologie (N1201)  
prezenční studium**

**Vedoucí práce: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.**

**červen 2014**

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem zadanou práci řešil samostatně, za použití citované literatury.

V Olomouci dne 2014-06-25

.....

## **Poděkování**

Rád bych na tomto místě poděkoval vedoucímu mé diplomové práce RNDr. Petru Sulovskému, Ph.D. za průběžné konzultace a vstřícný přístup, poskytnutí cenných rad a za doporučení odborné literatury. Dále bych chtěl poděkovat Výzkumnému ústavu stavebních hmot, zejména RNDr. Theodorovi Staňkovi, Ph.D. za možnost provedení pevnostních zkoušek a za provedení dalších analýz. Poděkovat bych chtěl také zaměstnancům katedry geologie za umožnění provádění pokusů.

## **Bibliografická identifikace**

**Jméno a přímení autora:** Pavel Niederle

**Název práce:** Náhrada metakaolinu jako suroviny pro výrobu geopolymérů

**Typ práce:** Diplomová

**Pracoviště:** Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie

**Vedoucí práce:** RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

**Rok obhajoby práce:** 2014

**Abstrakt:** Cílem této diplomové práce je pokus o experimentální náhradu metakaolinu jako suroviny pro výrobu geopolymérů různými horninami, a to zejména bohatými na zeolity. Jednou z cest ke snížení energetické náročnosti a emisí skleníkových plynů při výrobě stavebních hmot je právě náhrada materiálu na bázi cementu alkalicky aktivovanými materiály, tzv. geopolymery. V pojetí prof. Davidovítse jsou „pravými“ geopolymery pouze ty, při jejichž výrobě byl použit jako základní surovina, jejíž alkalickou aktivací geopolymér vzniká, metakaolin, tj. kaolin kalcinovaný při teplotě 700 – 900 °C. Kaolin jako surovinu na výrobu geopolymérů lze však podle některých výzkumů nahradit i méně kvalitními surovinami. Patří mezi ně např. horniny s vysokým podílem zeolitů. Pro tuto práci jsou vyhledány vhodné horniny a je experimentálně vyzkoušena jejich náhrada za metakaolin. Při provádění pokusů byly použity následující suroviny: zeolitový tuf z Nižných Hrabovců, těšínit a rohovec z lomu u Horních Bludovic u Havířova, fonolit z Mariánské skály v Ústí n.L., dále pak bentonit z netěženého ložiska u Ivančic u Brna a také koncentrát illitu z neznámé lokality. Jako doplňková surovina ke zvýšení pevnosti byla v některých geopolymerních směsích použita granulovaná vysokopecní struska. V rešeršní části diplomové práce je popsána obecná problematika geopolymérů. Další část práce je zaměřena na pracovní postupy, použité během zpracování těchto vzorků, popis jednotlivých surovin pro alkalickou aktivaci a popis metod použitých k analýze surovin a geopolymérů z nich připravených. V poslední části práce jsou popsány jednotlivé série zhotovených vzorků, jejich mechanické vlastnosti a zhodnocena možnost jejich dalšího využití v praxi. U vzorků, které dosahovaly dobrých pevností, bylo zkoumáno zapojení upravených surovin do geopolymerní matrice pomocí metod SEM a EDX. U vybraných geopolymérů s dobrými pevnostními vlastnostmi bylo stanoveno množství solí, uvolňujících se při standardním loužicím testu.

**Klíčová slova:** alkalická aktivace, geopolymér, metakaolin, aktivátor, vysokopecní struska, vytvrzovací teplota, pevnost v tlaku, zeolit

**Počet stran:** 111

**Počet příloh:** 0

**Jazyk:** Český jazyk

**Bibliographical identification:****Autor's first name and surname:** Pavel Niederle**Title:** Substitution of metakaolin for the production of geopolymers by alternative raw materials**Institution:** Palacký University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology**Supervisor:** RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.**The year of presentation:** 2014

**Abstract:** The aim of this thesis is to look for possible substitute for metakaoline in the production of geopolymers. The alternative raw materials researched were different rocks, especially rich in zeolites. One way to reduce energy consumption and greenhouse gas emissions in the production of building materials is the replacement of cement-based materials by alkali-activated materials called geopolymers. In the concept of prof. Davidovits are "true" geopolymers only those made by alkali activation of metakaoline, kaoline calcined at a temperature between 700 and 900 °C. Kaoline for the production of geopolymers can be according to some researchers replaced by lower quality raw materials. These include rocks with a high proportion of zeolites. In this work, the rocks tested as substituents for metakaoline involved: zeolite tuff from Nižné Hrabovce, teschenite from Horní Bludovice near Havířov, phonolite from Mariánská skála in Ústí n. L., bentonitic rock from Ivančice, and illite concentrate from unknown locality. In the first part of the thesis reviews the field of geopolymers and alkali activation. Another part describes materials and methods used in their processing, including thermal treatment, alkali activation and characterization of resulting geopolymers (mechanical properties, leachability of salts).

**Keywords:** alkali activation, geopolymer, metakaoline, activator, blast furnace slag, curing temperature, compressive strength, zeolites

**Number of pages:** 111**Number of appendices:** 0**Language:** Czech



## Obsah

1	Úvod .....	12
2	Charakteristika geopolymerů .....	12
2.1	Pojem geopolymer a geopolymerní reakce (alkalická aktivace) .....	12
2.2	Vnitřní struktura geopolymeru .....	15
3	Vlastnosti zeolitů, geopolymerů a jejich využití v praxi .....	17
3.1	Zeolity a jejich využití .....	17
3.2	Vlastnosti a využití geopolymerů v praxi .....	18
3.2.1	Vlastnosti geopolymerů .....	18
3.2.2	Využití geopolymerů v praxi .....	19
4	Suroviny pro přípravu geopolymerů .....	21
4.1	Metakaolin .....	21
4.2	Struska .....	21
4.3	Alternativně používané přírodní a odpadní materiály .....	22
4.4	Alkalické aktivátory .....	25
4.5	Superplastifikátory .....	25
5	Termické chování hornin a minerálů .....	26
6	Základní faktory ovlivňující geopolymeraci .....	29
6.1	Obsah vody v geopolymeru .....	29
6.2	Velikost částic hlinitokřemičitanové suroviny .....	30
6.3	Obsah plniva .....	30
6.4	Molární poměr M/Al .....	31
6.5	Typ použitého vodního skla .....	31
6.6	Faktory ovlivňující pevnost v tlaku .....	32
6.7	Kalcinace surovin, reakční teplota a doba vytvrzování geopolymerů .....	32
7	Stručná charakteristika vybraných lokalit .....	33
7.1	Lom Mariánská skála .....	34
7.2	Lom Nižný Hrabovec .....	35
7.3	Kubošův lom .....	36

7.4	Ložisko bentonitu Ivančice u Brna .....	37
8	Metodika práce.....	38
8.1	Mechanická úprava hornin a zpracování vzorků.....	39
8.2	Vlastní příprava jednotlivých vzorků.....	40
8.3	Měření pevností .....	42
8.4	Stanovení vyluhovatelného množství solí.....	42
8.5	RTG a XRF analýza.....	43
8.6	Elektronová mikroskopie a mikroanalýza.....	44
8.7	Skenovací elektronová mikroskopie .....	44
8.8	Termická analýza DSC-TG.....	44
9	Charakteristika použitých surovin .....	45
9.1	Alkalické aktivátory.....	45
9.2	Struska.....	46
9.3	Superplastifikátory (SP).....	48
10	Bližší charakteristika hlavních základních surovin.....	48
10.1	Charakteristika bentonitu (vápenatého jílovce).....	50
10.1.1	Fázové složení .....	50
10.1.2	Makroskopický a mikroskopický popis .....	51
10.1.3	Chemické složení a granulometrie.....	52
10.1.4	Termická analýza.....	53
10.2	Charakteristika fonolitu.....	54
10.2.1	Fázové složení .....	54
10.2.2	Makroskopický a mikroskopický popis .....	55
10.2.3	Chemické složení a granulometrie.....	57
10.2.4	Termická analýza.....	58
10.3	Charakteristika illitu.....	59
10.3.1	Fázové složení .....	59
10.3.2	Chemické složení a granulometrie.....	60

10.3.3	Termická analýza.....	60
10.4	Charakteristika rohovce .....	61
10.4.1	Fázové složení .....	61
10.4.2	Makroskopický a mikroskopický popis.....	62
10.4.3	Chemické složení a granulometrie.....	64
10.4.4	Termická analýza.....	65
10.5	Charakteristika těšínitu .....	65
10.5.1	Fázové složení .....	65
10.5.2	Makroskopický a mikroskopický popis.....	66
10.5.3	Chemické složení a granulometrie.....	68
10.5.4	Termická analýza.....	69
10.6	Charakteristika zeolitového tufu.....	69
10.6.1	Fázové složení .....	69
10.6.2	Makroskopický a mikroskopický popis.....	70
10.6.3	Chemické složení a granulometrie.....	72
10.6.4	Termická analýza.....	72
11	Popis jednotlivých sérií vyrobených vzorků.....	73
11.1	Série vzorků komerční sodné vodní sklo .....	74
11.2	Série vzorků sodné vodní sklo upravený Ms.....	77
11.2.1	Série vzorků bentonit 700 .....	79
11.2.2	Série vzorků struska.....	81
11.3	Série vzorků s přídavkem Na OH.....	84
11.4	Série vzorků s přídavkem draselného vodního skla .....	84
12	Stanovení prvků a množství vyluhovatelných solí .....	86
13	Difrakční záznamy vybraných geopolymerních materiálů.....	87
13.1	Difrakční záznamy bentonitů .....	87
13.2	Difrakční záznamy fonolitů.....	88
13.3	Difrakční záznamy illitů.....	89

13.4	Difrakční záznamy rohovců .....	89
13.5	Difrakční záznamy těšinitů.....	90
13.6	Difrakční záznamy tufů.....	91
14	Skenovací elektronová mikroskopie vybraných geopolymerních vzorků (SEM) .....	91
14.1	Vzorek bentonit 700.....	91
14.2	Vzorek fonolit.....	92
14.3	Vzorek illit 450.....	93
14.4	Vzorek rohovec 450.....	93
14.5	Vzorek těšinit 700.....	94
14.6	Vzorek tuf.....	94
15	Elektronová mikroskopie vybraných vzorků.....	95
15.1	Vzorek rohovec 450 S.....	95
15.2	Vzorek tuf 30 S.....	96
16	Diskuze výsledků .....	98
17	Závěr.....	104
18	Seznam použité literatury .....	106

## ***1 Úvod***

Moje diplomová práce je zaměřena na experimentální výrobu geopolymérů z alternativních přírodních surovin. Cílem práce je vyhledání vhodných hornin a vyzkoušení některých z těchto možností náhrady metakaolinu pro výrobu geopolymérů. Jedna z cest, jak snížit energetickou náročnost a emise CO<sub>2</sub> při výrobě stavebních hmot je využití alkalické aktivace ke vzniku pevných materiálů, tzv. geopolymérace s.l.. Nejčastěji jsou jako alkalicky aktivovaná surovina používány odpadní materiály, jako jsou popílky, škvára, struska. V pojetí prof. Davidovitsa jsou ovšem „pravými“ geopolymery pouze ty, při jejichž výrobě byl použit metakaolin, tj. kaolin kalcinovaný při teplotě 700 – 900 °C (nejčastěji při 750 °C po dobu 4 hodin). I když je teplota kalcinace kaolinu výrazně nižší, než při výpalu portlandského slínku, je kaolin a jeho úprava před a po kalcinaci dražší, než suroviny pro výpal portlandského slínku (vápenec, břidlice). V důsledku toho je metakaolin na světovém i českém trhu velmi drahý. 1 tuna metakaolinu stojí v ČR okolo 10.000 Kč. K ceně geopolyméru je navíc nutno započítat i cenu alkalického aktivátoru, jímž bývá nejčastěji tzv. vodní sklo, ale může jím být i hydroxid nebo uhličitan kovu (Na, K). Jejich výrobou se také zvětšuje tzv. uhlíková stopa výroby geopolyméru, i když zůstává výrazně menší než u výroby betonu z portlandského cementu. Kvůli jeho výše zmíněné vysoké ceně existují snahy (meta)kaolin pro přípravu alkalicky aktivovaných stavebních hmot nahradit jinými, méně hodnotnými surovinami. Patří mezi ně např. horniny s vysokým podílem zeolitů, ilitu či jiných jílových minerálů. Částečnou náhradou metakaolinu může být i odpad z výroby perlitu.

## ***2 Charakteristika geopolymérů***

### ***2.1 Pojem geopolymér a geopolymerní reakce (alkalická aktivace)***

Mezi průkopníky alkalické aktivace patřil v 50. letech profesor Gluchovskij. Ten se zabýval zejména alkalickou aktivací strusek, přírodních pucolánů a jíků. Dovedl studium těchto materiálů k praktickému využití ve stavebnictví v bývalém Sovětském svazu. Alkalicky aktivované látky nazval „gruntocementy“ (Gluchovskij, 1959). Profesor Davidovits se začátkem 70. let 20. století zabýval alkalickou aktivací kalcinovaných jílových minerálů, zejména metakaolinu. V letech 1976 – 1979 zavedl poprvé pojem geopolymér. Davidovits (2008) uvádí, že <sup>27</sup>Al NMR spektra by měl být pík při 55 ppm a hliník by měl být v koordinaci 4. Pokud tomu tak není, tak nemůžeme podle něj výsledný produkt nazývat geopolymérem, nýbrž jen alkalicky aktivovanou látku. Podle této striktní definice, můžeme termín geopolymér použít jen pro látky vzniklé alkalickou aktivací metakaolinu. Škvára

(2007) ve své práci uvádí, že pokud opustíme tuto striktní definici geopolymery, tak se dostaneme k velmi rozsáhlé, nové skupině anorganických pojiv s význačným ekologickým a energetickým potenciálem. Koloušek et al. (2007b) na základě svých výzkumů definují geopolymery jako metastabilní substance amorfni povahy s potencionálními centry krystalizace. Překonáním nemalé aktivační energie se mohou transformovat na uspořádané sekundární fáze při ztrátě výchozích mechanických vlastností matrice. V současné době je tedy geopolymeryce vnímána jako synonymum pro alkalickou aktivaci látek s pucolánovými vlastnostmi. Škvára (2007) uvádí, že geopolymery jsou podobné skelným materiálům, protože mají podobná spektra NMR, mají také podobné trojrozměrné uspořádání, ale liší se tím, že ve struktuře skla není přítomna voda a sklo je prakticky neporézní materiál. Alkalicky aktivované látky vznikají v zásaditém prostředí, za pokojové až zvýšené teploty a tlaku polykondenzační reakcí  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v hmotách, vzniklých po kalcinaci některých hornin nebo minerálů, s alkalickými roztoky. Kdy termínem polykondenzace rozumíme proces, při němž dochází k propojení aniontů Al a Si přes kyslíkové můstky (Machovský 2009; Slavík 2009). Kalcinací výchozího materiálu se mění koordinační číslo hliníku z VI na IV nebo V, tím dochází k jeho aktivaci.

Geopolymery jsou amorfni alkalické alumosilikáty, které mají prostorové uspořádání podobné zeolitickým prekurzorům. Geopolymery mají podobný poměr Si/Al jako zeolity, ale jsou bez krystalické struktury. V amorfni geopolymerech jsou tedy přítomná místa, která se svým složením a strukturní homogenitou, nebudou příliš lišit od zeolitových fází (Koloušek et al., 2007b; Škvára, 2007). Koloušek et al. (2007b) dále uvádějí, že společným rysem geopolymerních materiálů je přítomnost fáze.



kde M je  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Li}^+$ ), n je stupeň polykondenzace, z je 1,2,3 nebo může být větší než 3 (znázorňuje poměr Si/Al). Podle Škváry (2007) tuto fázi výše uvedeného vzorce můžeme nazvat fází podobnou C-S-H fázi, známou jako produkt hydratace slínkových silikátů.

Koloušek et al. (2007b) uvádějí, že každý „strukturní“ Al by měl být vykompenzován alkalickým kationtem nebo jednou polovinou náboje kationtu alkalických zemin. Geopolymery sensu stricto vznikají při reakci metakaolinitu s vodním sklem vhodně upraveným přídavkem alkálií. Optimální složení směsi by podle nich mělo být v následujícím rozmezí poměrů oxidů:  $(3.3-4.5)\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:(0.8-1.5)\text{Na}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}):(10-20)\text{H}_2\text{O}$ .

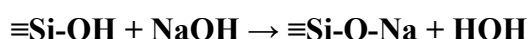
Rozpouštění hlinitokřemičitanů a polykondenzace při vyšším pH probíhají rychleji, což vede u geopolymery k rychlému vzniku gelové pojivé fáze. Se zvyšujícím množstvím pojivé fáze

v geopolymerních systémech se snižuje rychlost rozpouštění, což vede k horšímu rozpuštění použité hlinitokřemičité suroviny. Spolu s rozpuštěním dochází k reakci gelového pojiva s hlinitokřemičítým materiálem, a tak je struktura výsledného vzorku amorfni až semikrystalická (Slavík, 2009). Škvára et al. (2009) uvádějí, že na základě dosavadních výsledků lze říci, že geopolymery na bázi metakaolinu, nemají jednotnou strukturu typu polysialato-siloxo. Alkalické kationty (K, Na) jsou ve struktuře přítomny v solvované formě a jsou slaběji vázány, než v krystalické struktuře zeolitů, což má také za následek tendenci k tvorbě výkvětů. Geopolymery mají spíše náhodné trojrozměrné uspořádání. Jsou to porézní materiály s póry o rozměrech nm až  $\mu\text{m}$ . Obsahují vodu v gelu a v pórech.

Proces alkalické aktivace alumosilikátových látek je v dnešní době považován za složitý proces, který není stále ještě zcela objasněn. Při geopolymeraci nejprve dochází k rozrušení Si-O-Si vazeb v silně alkalickém prostředí (pH je větší jak 12), později dochází i ke vzniku nových fází, a to zřejmě mechanismem „přes roztok“ (Škvára, 2007).



(rozrušení vazeb Si-O-Si v silně alkalickém prostředí, pH >12)



(neutralizace silanolátové skupiny)

Škvára (2007) uvádí, že během reakce dochází k proniknutí atomů Al do předchozí Si-O-Si struktury, což je hlavní podstata reakce. Dochází také k navazování křemíku a hliníku přes kyslíkové můstky, podobně jako u zeolitů. Následně mohou i vznikat alumosilikátové gely (zeolitické prekurzory), a to (v závislosti na složení výchozího materiálu a podmínkách reakce) C-S-H a C-A-H fáze. V pracích Slavíka (2009) a Machovského (2009) je geopolymerace shrnuta do třech fází:

#### 1. Rozpuštění aktivních složek z původního materiálu pomocí hydroxylových iontů:

Pokud se výchozí materiál (kalcinovaný produkt) dostane do kontaktu s alkalickým roztokem, dojde k postupnému rozpuštění tohoto produktu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$ ) a z pevné látky bude do alkalického roztoku přecházet v podobě křemičitanu a tetrahydroxohlinitanu. K jak silnému rozpouštění dojde, je závislé na koncentraci tohoto alkalického roztoku a na složení kalcinovaného materiálu, a také na kationtu alkalického kovu v tomto zásaditém roztoku.

#### 2. Tvorba oligomerů kondenzací nebo autokondenzací:

Po rozpouštění části  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z povrchu, dochází u této části k difuzi Si a Al do gelové fáze. Následně dochází ke snížení koncentrace těchto složek na povrchu hlinito-křemičitých částic, což má za následek další rozpouštění  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z povrchu částic.

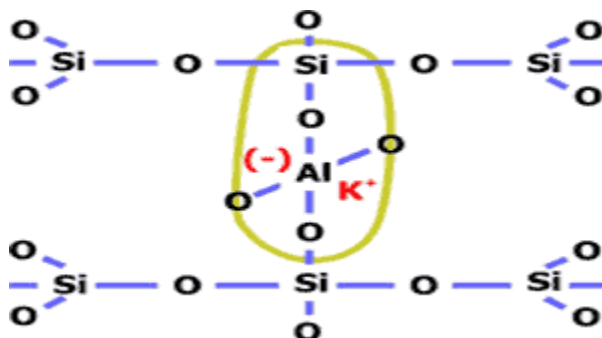
#### 3. Polykondenzace s postupným síťováním celého systému:

V této třetí části se do reakce zapojuje skupina  $\text{SiO}_2$ . Ta podléhá polykondenzaci s hlinitanem do té doby, než se  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rozpustí z povrchu hlinito-křemičitanového materiálu. Polykondenzace je v této fázi ovlivněna vyšší teplotou, vyšším pH a velikostí atomu kationtu alkalického kovu.

## 2.2 Vnitřní struktura geopolymeru

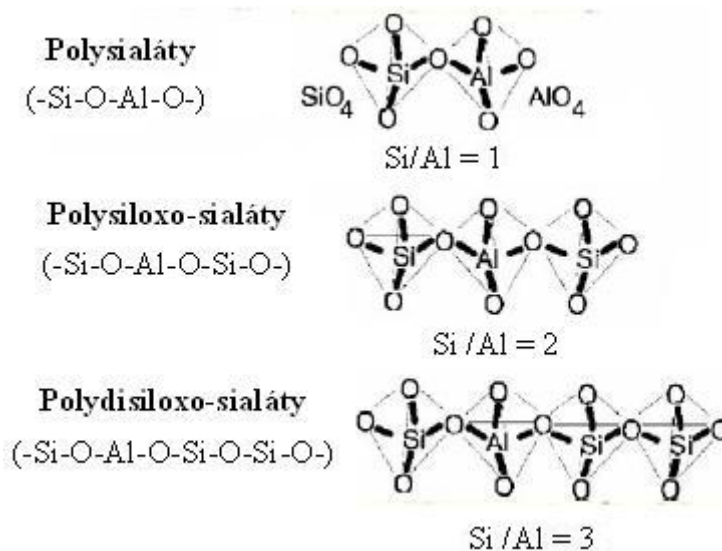
Jak již bylo řečeno, tak při geopolymeraci dochází ke vzniku trojrozměrné alumosilikátové sítě. Tato síť je tvořena z  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$  tetraedrů, které jsou spojeny přes O můstky. Dochází k tvorbě řetězců či kruhů spojené Si-O-Al můstky (viz obr. 1). Kladné ionty ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ), vyrovnávají záporný náboj na Al. Tyto kationty bývají přítomné v dutinách polymerní kostry (Škvára, 2007). U geopolymerace, během rozpuštění a polykondenzace dochází tedy k výměně alkalických kovů, na základě čehož se dá předpokládat, že reagující minerály budou mít významný vliv na konečnou pevnost (Xu, Deventrer, 2002).

Škvára (2007) uvádí, že při vzniku nových fází je důležitý poměr pevné/kapalné fáze (w). Tam kde je tento poměr (w)  $> 1-10$  (ve zředěných suspenzích, při hydrotermálních podmínkách), dochází spíše ke tvorbě krystalických zeolitů, například analcimu, sodalitu, heulanditu. Takto se mohou vyrábět umělé zeolity. Pokud je větší koncentrace pevné fáze (w je menší jak 1, tj. při hustší kašovitě suspenzi), dochází spíše ke tvorbě amorfních produktů. Davidovits (2008) zavedl u těchto amorfních produktů speciální terminologii. Ta se řídí vzájemným poměrem Si/Al. Pokud je poměr Si/Al = 1, pak jsou geopolymery nazývány Polysialáty. Pokud je poměr Si/Al = 2, tak se geopolymery nazývají Polysiloxo-sialáty. Pokud je poměr Si/Al = 3, pak se geopolymery nazývají Polydisiloxo-sialáty, toto názvosloví je znázorněno na obr. 2.



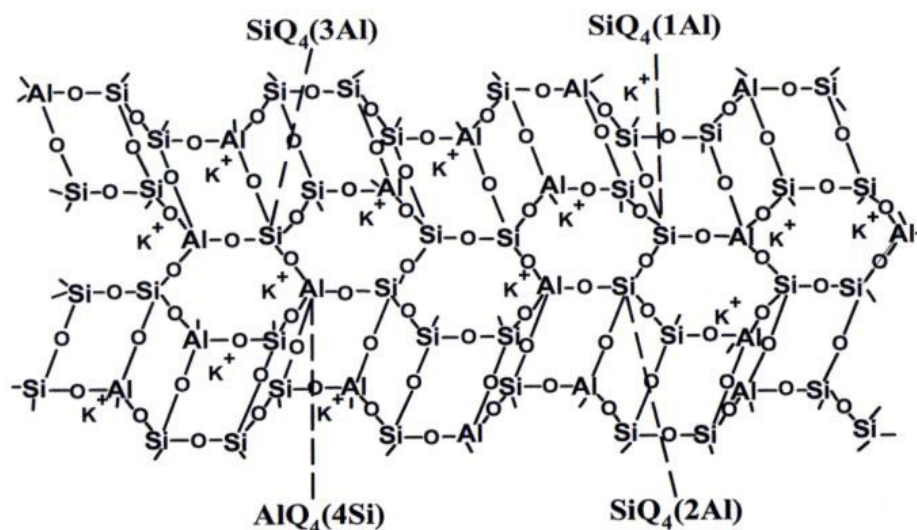
Obr. 1 - Způsob navázání polysialátů (<http://www.claypolymers.com>)



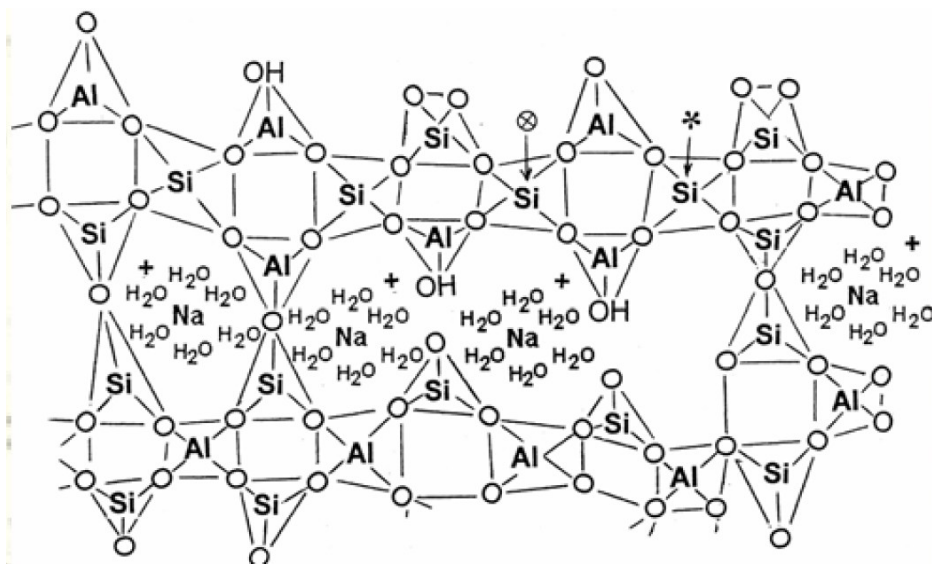


Obr. 2 - Názvy amorfních fází geopolymérů (Davidovits 2008 – upraveno)

V práci Škváry (2007) se setkáváme s dvěma názory na strukturu geopolymérů. Podle názoru Davidovitse je geopolymér monolitický neporézní materiál, v němž se pravidelně střídají skupiny  $\text{SiO}_2$  a  $\text{AlO}_4$  (viz obr. 3). Na obr. 4 je současný pohled na strukturu geopolyméru, která je charakterizována náhodným uspořádáním komponent a geopolymér má náhodné 3D uspořádání, nikoliv monolitickou polysialato-siloxo strukturu. Si a Al jsou propojeny přes O, alkalické ionty jsou nepravidelně propojeny (Škvára, 2007).



Obr. 3 - Struktura geopolyméru podle Davidovitse (Škvára, 2007)



Obr. 4 - Současný pohled na strukturu geopolymery (Škvára, 2007)

### 3 Vlastnosti zeolitů, geopolymery a jejich využití v praxi

#### 3.1 Zeolity a jejich využití

Zeolity jsou mikroporézní, hydratované, hliníkokřemičitanové materiály s definovanou strukturou obsahující křemíkové a hliníkové kationty, které bývají obklopeny čtyřstěnnem kyslíkových aniontů (Hájek et al., 2008). Jejich struktura je trojrozměrná. Důležitou vlastností některých z nich je, že v jejich alumosilikátové mřížce při jejich vzniku může docházet k izomorfní výměně, při níž bývají ionty  $\text{Si}^{4+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  nahrazovány jinými ionty s menším nábojem, většinou  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ . Zeolity mohou zachycovat kationty dvojím způsobem, a to povrchovými OH skupinami nebo výměnou iontů kompenzujících náboj alumosilikátové mřížky, které bývají umístěny v mezerách (dutinách, kanálcích) krystalové struktury (Makrlík a Vaňura, 2003). Jejich výjimečné vlastnosti plynou z prostorového uspořádání atomů, které vytváří dutiny konstantních rozměrů. Do těchto dutin se mohou absorbovat molekuly o velikost až několik desetin nanometrů. Díky těmto vlastnostem mají zeolity široké využití v praxi např. ve stavebnictví, zemědělství, ochraně životního prostředí, chemickém a zpracovatelském průmyslu (Hájek et al., 2008). Makrlík a Vaňura (2003) dále ve své práci uvádí, že zeolity se využívají na změkčování vody, separaci radioizotopů, čištění odpadních vod, ionto-výměnným reakcím. Velký počet autorů zaměřuje svoji práci na využití zeolitů ve stavebnictví a popisují jejich možné využití, buď jako přísadu do cementu, nebo k alkalické aktivaci. Pokud jsou zeolity použity jako přísada do betonů, ovlivňují zde kladně hydrataci maltovin omezením odlučování vody. Svými ionto-výměnnými vlastnostmi blokují těžké

kovy. Přídavek jemně mletého klinoptilolitu do betonu v množství 5-8 % zvyšuje jeho pevnost tím, že omezuje tvorbu trhlin a kapilárních pórů v tvrdnoucím betonu ([www.zeocem.sk](http://www.zeocem.sk)). Alkalická aktivace zeolitů je popsána v řadě prací různých autorů, uvedeno v kapitole 4.3.

### ***3.2 Vlastnosti a využití geopolymérů v praxi***

Hlavní ekologickou výhodou geopolymérů je, že při jejich výrobě údajně vzniká asi 3,5 x méně CO<sub>2</sub>, než při výrobě portlandského cementu. Negativem klasického cementářství kromě množství oxidu uhličitého uvolněného do vzduchu, je i energetická náročnost související s výrobou cementu. Pro výrobu 1 tuny portlandského cementu se spotřebuje 3,7 GJ energie. Podle výpočtu Kynčlové (2008), je na výrobu 1 tuny struskového geopolymerního materiálu potřeba asi 1,86 GJ energie, což je 2 krát méně než na výrobu portlandského cementu. Do výpočtu bylo zahrnuto mletí strusky na požadovanou jemnost, dále energie potřebná na výrobu alkalického aktivátoru a roztoku hydroxidu sodného. Kynčlová (2008) dále uvádí, že pro geopolymeraci jsou využitelné i průmyslové odpadní vody obsahující alkálie. Při jejich využití dojde ke snížení množství alkalického aktivátoru, čímž se cena výsledného geopolyméru ještě sníží a zmenší se i energetická náročnost jeho výroby.

#### ***3.2.1 Vlastnosti geopolymérů***

Vlastnosti geopolymérů jsou ovlivněny volbou použitého materiálu, zejména jeho chemickým složením, velikostí částic, obsahem CaO, druhem použitého alkalického aktivátoru, dále také dobou a způsobem ošetřování (Kynčlová, 2008).

Geopolymery stejně jako betony z portlandského cementu odolávají působení vody. Při tvrdnutí portlandského cementu je voda spotřebována na tvorbu hydrátů, u geopolymérů zůstává ve struktuře, kde je využita v reakčním prostředí. Krystalické a amorfni hydráty bývají v geopolymerech přítomny zřídka a to zejména při použití strusky nebo látek obsahujících Ca (Škvára, 2007). Hlavní výhodou geopolymérů je jejich výsledná pevnost, která během 4 hodin při pokojové teplotě může dosáhnout okolo 20 Mpa. Po 28 denním zrání dosahuje hodnot 70-100 MPa (Davidovits, 2002). Geopolymery bývají také odolné vůči vysokým teplotám. Beton na bázi OPC vykazuje nižší odolnost vůči vysokým teplotám a dochází k jeho postupné degradaci, zvýšení porosity a zhoršení mechanických vlastností (Rovnaník, 2012). Rovnaník (2012) také ve své práci uvádí, že odolnost geopolymérů vysokým teplotám je závislá na typu materiálu, který byl na přípravu geopolyméru použit. Geopolymery mají také vysokou odolnost vůči kyselému prostředí. Při vystavení betonu na bázi OPC kyselému prostředí dochází k jeho 30-60 % zničení, kdežto při vystavení

geopolymeru totožným podmínkám dochází jen k 5-8 % hmotnostnímu úbytku (Davidovits, 2002). Výhodou geopolymerů oproti OPC je, že imobilizují ve své matici až 90 % toxických kovů (Khale a Chaudhary, 2007). Při geopolymeraci dochází k zapouzdření těchto těžkých kovů do amorfni fáze geopolymerní matrice. Podle Deji (2002), který se zabýval studiem stabilizace  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , lze v alkalicky aktivovaných struskách imobilizovat až 99 % těchto látek. Davidovits (2002) uvádí, že v geopolymerní matici byl také účinně imobilizován uran a jaderný odpad, díky vlastnostem podobným se zeolity. Podle Slavíka (2009) by měly být těžké kovy, které lze solidifikovat, v množství nepřesahující 5 hm %. Podle Kynčlové (2008) jsou geopolymery mrazuvzdorné, vydrží 300 - 1300 zmrazovacích cyklů. V práci Villy et al. (2010) byl k solidifikaci arzenu použit alkalicky aktivovaný klinoptilolit. Tito autoři uvádějí, že výsledky navázání arsenu do geopolymerní matrice jsou uspokojivé. Avšak podrobnější popis solidifikace odpadu s obsahem arzenu není v této práci uveden. Jako řada jiných materiálů mají i geopolymery také negativní vlastnosti. Kynčlová (2008) ve své práci uvádí, že k negativním vlastnostem patří tvorba solných výkvětů. Dochází také u nich k rychlejší karbonataci než u betonu, který je vyroben na bázi OPC. Kynčlová (2008) také ve své práci uvádí, že u alkalicky aktivovaných struskových betonů se projevuje jejich větší smrštění. V práci Khale a Chaudhary (2007) se setkáváme s názorem, že geopolymery připravované z popílku a metakaolinu při zrání za vyšších teplot nepodléhají bobtnání a projevuje se u nich menší tendence k smršťování vzorků. Zheng (2009) ve své práci uvádí, že na smrštění vzorků závisí celá řada faktorů. Jako jsou poměr  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  v aktivátoru, poměr pevná fáze/voda. Důležitá je i granulometrie výchozích surovin. U jemněji namletých vzorků, dochází k jejich většímu smrštění. Smrštění vzorků dále ovlivňuje zvýšená teplota při zrání, přístup vzdušné vlhkosti během zrání. Tito autoři uvádějí, že u geopolymerů zrajících bez přístupu vzduchu se projevuje jejich menší smrštění.

### **3.2.2 Využití geopolymerů v praxi**

Jedna z prvních firem, která se zabývá využitím geopolymerů v praxi se nazývá Cordi-Geopolymere, tato firma byla založena profesorem Davidovitsem již v roce 1972. Jím patentovaný geopolymer pro použití ve stavebnictví se nazývá Pyrament®. Jedná se o rychle tvrdnoucí geopolymerní beton, který je zatížitelný dopravou již po 4 hodinách. Tento geopolymerní beton se později začal míchat i s OPC. Takto připravený beton obsahuje 80 % portlandského cementu a 20 % geopolymerní suroviny. Beton má pak schopnost vyvinout velmi dobrou počáteční pevnost a vyrábí se z něj přístávací dráhy, silnice, dálnice (Davidovits, 2002). Geopolymery se dají využít ke stabilizaci tekutých odpadů, kalů,

znečištěných půd, filtračních koláčů a popílků (Kafka a Vošický, 1998). Davidovits (2008) uvádí, že dehydrované zeolity, mohou absorbovat zpět vodu do své původní struktury. Tato vlastnost je popsána i u některých geopolymérů a to zejména u těch s nízkým poměrem Si/Al = 2:1. Na základě této vlastnosti popisuje možnost využití geopolymerní pěny k pasivnímu chlazení budov v teplých a suchých klimatech. Schopnost geopolymérů absorbovat a desorbovat vodní páry má pozitivní vliv na chlazení budov. Při pokusu s různými izolačními materiály o stejné tepelné vodivosti měla geopolymerní pěna lepší vlastnosti než průmyslově vyráběné materiály jako je polystyren a skelná vata. Vhodnost pro toto využití vysvětluje tím, že geopolymerní pěna má schopnost absorbovat vodní páru. V noci při nižší teplotě dochází v pění ke kondenzaci z vnějšího vzduchu a během dne se tato vlhkost uvolňuje a dochází k endotermickému odpařování, a tudíž i ke snížení teploty v geopolymerní pění. Pěna může tedy konkurovat moderním průmyslovým izolačním materiálům určeným k pasivnímu chlazení budov (Davidovits, 2008). Na obr. 5 je uvedeno další využití geopolymérů podle poměrů Si/Al.

$\begin{array}{c} \text{Si-O-Si-O-Si-O-Si-O-Si-O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{-Al-} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si-O-Si-O-Si-O-Si-O-Si-O} \\ \text{20:1 < Si:Al < 35:1} \end{array}$	Polymerní charakter ↑ 3D uspořádání ↓ 2D uspořádání	<b>ohnivzdorné materiály vláknové kompozity</b>
$\begin{array}{c} \text{[ -Si-O-Al-O-Si-O- } \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{-Si-} \\   \\ \text{O} \\ \text{(F, SiO}_2\text{)} \\ \text{Si:Al > 3:1} \end{array}$		<b>těsnění pro průmysl odolné v rozmezí 200-600 °C kompozity v letectví</b>
$\begin{array}{c} \text{[ -Si-O-Al-O-Si-O- } \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{-Si-} \\   \\ \text{O} \\ \text{Si:Al 3:1} \end{array}$		<b>teplotně odolné materiály 200-1000 °C požární ochrana - skelná vlákna</b>
$\text{(-Si-O-Al-O-Si-O)}$ <p style="text-align: center;">Si:Al 2:1</p>		<b>cementy, betony (&gt; CO<sub>2</sub>) inobilizace toxických radioaktivních odpadů</b>
$\text{(-Si-O-Al-O)}$ <p style="text-align: center;">Si:Al 1:1</p>		<b>cihly, keramika požární ochrana</b>

Obr. 5 - Možné využití geopolymérů dle poměrů Si/Al (Davidovits, 2002)

## **4 Suroviny pro přípravu geopolymérů**

Základ pro alkalicky aktivované alumosilikátové materiály jsou suroviny, které samy o sobě hydraulicky netuhnou ani netvrdnou. Při použití vhodného alkalického aktivátoru vzniká pevná hmota s velkými pojivými vlastnostmi. Výběr vhodného alumosilikátového prekurzoru je důležitý pro vytvoření pevné hmoty v procesu alkalické aktivace. Pro tyto účely se dají využít přírodní suroviny, ale i druhotné suroviny s pucolánovými nebo latentně hydraulickými vlastnostmi. Jak již bylo řečeno, standardně se pro alkalickou aktivaci využívá metakaolin. Další využití mají například granulovaná vysokopecní struska, elektrárenské popílký, tufy, tufity, křemelina, diatomit (Rovnaník, 2012). Van Jaarsveld et al. (1996) uvádějí, že jakákoliv pucolánická sloučenina nebo zdroj oxidu křemičitého nebo oxidu hlinitého, které se snadno rozpouštějí ve vodním skle v zásaditém prostředí, jsou předurčeny pro geopolymerační proces. Podle Bondara et al. (2005) má využití přírodních surovin pro výrobu geopolymérů do budoucna své výhody v nižších výrobních nákladech v rámci trvale udržitelného rozvoje, bez většího dopadu na životní prostředí. Výroba geopolymérů z alternativních zdrojů přináší menší výrobní náklady na zdroj tepla, s tím spojenou spotřebu menšího množství paliva a snížení produkce CO<sub>2</sub>. V poslední době je snaha využít i jiné materiály bohaté na zdroje Si a Al, jako například horniny bohaté na zeolity, např. klinoptilolit, bentonit, odpadní kaolin a jiné.

### **4.1 Metakaolin**

Metakaolin je hlinitokřemičitý materiál, vyrobený výpalem kaolinů, kaolinitických jílu v teplotním rozsahu 600 – 900 °C. Základní složkou kaolinu je minerál kaolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), vzniklý zvětráváním živců. Metakaolin se dá využít jako aktivní příměs do betonu ke zlepšení fyzikálních a mechanických vlastností. Zvyšuje zde pevnost a zlepšuje nasákavost, omezuje tvorbu výkvětů. Lze ho využít jako náhradu cementu do 10 hmotnostních %. Kalcinací kaolinu dochází ke ztrátě strukturní vody z kaolinitu. Podle Xu a Deventer (2002) kalcinace, při níž dochází ke změně krystalické struktury výchozího materiálu na strukturu amorfni, zvyšuje jeho reaktivitu při geopolymeraci. Postupná kalcinace také pozitivně ovlivňuje množství uvolněného Al a Si z daného materiálu (Xu a Deventer, 2002).

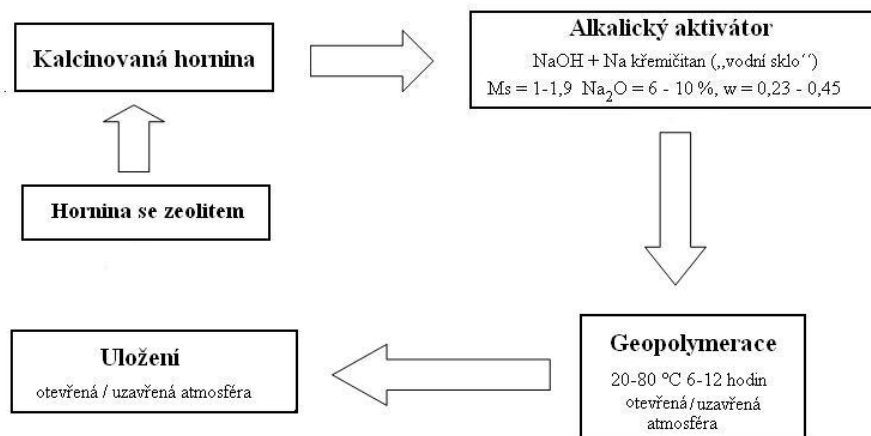
### **4.2 Struska**

Pro geopolymeraci je vhodná granulovaná vysokopecní struska s větším obsahem skelné fáze, která vznikne rychlým ochlazením taveniny. Tato struska má potom latentně hydraulické

vlastnosti, které se mohou aktivovat použitím roztoků vodních skel. Strusky nemají schopnost hydratovat a tím tvořit pevné struktury jen při působení vody. Hydratační reakce je vhodné aktivovat použitím vhodného vodního skla. Latentně hydraulické vlastnosti strusky jsou ovlivněny jejím chemickým a fázovým složením. Vhodné je, když je ve strusce zvýšené zastoupení amorfni fáze. Množství amorfni fáze je závislé na rychlosti chlazení strusky (Brandštetr a Krivenko, 2000). Čím rychleji je struska chlazena, tím více má skelné fáze. Pokud je chlazena pomaleji, dochází v ní ke krystalizaci a tím se stává méně reaktivní (Brandštetr, 1984). Při vyšším podílu strusky dochází tedy ke zvýšení množství Ca a struktura geopolymeru má charakter CSH gelu, podobnému jako ve slínkovém pojivu. Oproti tomu geopolymer na bázi metakaolinu má typickou prostorovou strukturu (Rovnaník, 2012). Vyšší obsah CaO posiluje geopolymer tvorbou amorfni struktury Ca- Si- Al gelu a tím snižuje porozitu. Přidáním strusky do geopolymerní matrice dochází ke zkracování doby tuhnutí směsi (Khale a Chaudhary 2007). Předpokládá se tedy, že CSH gel vyplňuje dutiny a póry v rámci geopolymerního pojiva a pomáhá snížit rozdíly mezi hydratovanými fázemi a nezreagovanými částicemi, což má za následek zvýšení mechanické pevnosti v tlaku.

#### ***4.3 Alternativně používané přírodní a odpadní materiály***

Pokud geopolymery pojmem jako širokou skupinu anorganických pojiv, můžeme nalézt významné rozdíly v charakteru a složení produktů při alkalické aktivaci z různých alumosilikátových surovin (slínek, struska, popílek, kaolinitický materiál). U těchto geopolymerů pak mohou koexistovat vedle sebe fáze zeolitického charakteru a fáze C-S-H resp. C-A-H. Koexistence těchto dvou fází má zásadní vliv na vlastnosti geopolymerů. Nejvyšších pevností až - 160 MPa v tlaku - bylo dosaženo právě u geopolymerů, kde existovaly obě dvě fáze (Škvára, 2007). Na obr. 6 je nastíněn možný způsob přípravy geopolymerních materiálů z hornin obsahujících zeolit. Pro spuštění geopolymerní reakce je přidán vhodný alkalický aktivátor (Škvára, 2007).



Obr. 6 - Možný způsob přípravy geopolymerních materiálů. Ms je silikátový modul vodního skla a w udává poměr vody a pevné fáze (podle Škváry 2007 - upraveno)

Jha a Hayashi (2009) ve své práci popisují výrobu geopolymery z odpadního klinoptilolitu využívaného v průmyslových a zemědělských odvětvích. Tento odpadní klinoptilolit je zdrojem alkalicko-hlinitých křemičitanů. Tito autoři uvádějí, že při vhodné úpravě může být tato surovina použita pro výrobu geopolymery. Odpadní klinoptilolit aktivují sodným vodním sklem. Úprava před vlastní geopolymerní reakcí byla poměrně zdlouhavá. Nejprve byl klinoptilolit pomlet za mokra, následně byla kaše odfiltrována, promývána a sušena při 80 °C. Dále byl vysušený vzorek míchán s vodným roztokem NaOH, filtrován, promýván vodou a opět vysušen při 80 °C. Takto upravené vzorky byly aktivovány různými koncentracemi NaOH a také aktivovány sodným sklem s přidavkem NaOH. Koloušek et al. (2007a) se ve své práci zabývají alkalickou aktivací odpadního kaolinu z dolu Merkur v Kadani. Kaolin obsahuje 10-15 % illitu, 40-50 % křemene, 40-50 % kaolinitu. Při svém pokusu míchali hydroxid sodný a hydroxid draselný a kaolin v poměru – kaolin : NaOH : KOH = 6:5:1 a tuto směs zahřívají na 550 °C po dobu 4 hodin. Následně již byla přidána do suché směsi pouze voda. Avšak takto připravené geopolymery vykazují velmi nízkou mechanickou pevnost okolo 1 MPa. Když byly následně tyto geopolymery vystaveny hydrotermálním podmínkám okolo 140 °C, došlo u nich k nárůstu pevností na 12-20 MPa. Mingyu et al. (2009) se zabývali alkalickou aktivací popílků, k nimž přidávali ke zlepšení konečných vlastností příměs zeolitu a bentonitu. Hlavní použité složky tohoto zeolitu byly klinoptilolit a mordenit. Bentonit byl do popílku přidáván jako plnivo ke zlepšení kompaktnosti geopolymery. Jeho jemné částičky se dobře rozpouští při styku s aktivátorem. Autoři uvádějí, že i samotný bentonit by měl mít dobrý potenciál ke geopolymery. Při přidavku bentonitu měly geopolymery méně pórů, avšak bez většího vlivu na konečnou pevnost. Tito autoři také uvádějí, že při přidavku jemně



mletého zeolitu jako doplňujícího materiálu, může dojít ke zvýšení strukturální reorganizace a vzniká více amorfních alumosilikátů. Tyto geopolymery byly pro zjištění odolnosti vůči síranu hořečnatému zkušebně vloženy do jeho roztoku. Během působení a po vyjmutí z roztoku byly geopolymery sledovány. Na tělískách, kde byl použit jako výchozí surovina popílek, byly pozorovatelné větší trhliny. Geopolymery s příměsí bentonitu se více rozpouštěly, avšak byly bez větších trhlin. U geopolimerů obsahujících příměs zeolitu nedocházelo k jejich rozpouštění a byly bez větších trhlin. Autoři uvádějí, že přídavek zeolitu zvyšuje pevnost a tvoří geopolimer, který je odolnější vůči působení roztoku síranu hořečnatého. Tato příměs zeolitu má také vliv na utvoření stabilních zeolitových struktur v geopolimeru. Nejvhodnější množství zeolitu, nebo bentonitu, bylo v rozmezí 10-15 % (Mingyu et al., 2009). Ortega et al. (2000) prováděli pokusy s alkalickou aktivací klinoptilolitu. Tato studie je zaměřena na využití ložiska klinoptilolitu v Řecku. Autoři poukazují na ekonomickou výhodnost při získávání a těžby tohoto materiálu oproti ekonomické náročnosti výroby portlandského cementu. Poukazují i na vhodnost využití tohoto materiálu při solidifikaci odpadů. Tento přírodní zeolit aktivovali  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a následně porovnali s geopolimery, které jsou vyráběny z různých odpadů a přirozených pucolánů. Obsah  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  byl okolo 81 %, což je typické i pro jiné pucolánové materiály jako popílek a vysokopecní strusky. Směsi byly připraveny navážením 10-50 % množství  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  do destilované vody a následným smícháním klinoptilolitu s tímto aktivátorem, v poměru voda/sušina 0,3. Nejlepších pevností dosahovaly vzorky při koncentraci  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  10-30 %. S rostoucí koncentrací  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dochází ke snížení poloměru pórů a snižuje se nasákavost. Vzorky dosahovaly pevnosti v tlaku až 38,7 MPa. Autoři zjistili, že aktivovaný klinoptilolit bývá obklopen matrix o nízkém poměru Ca/Si s relativně vysokou sorpční schopností. Nízký molární poměr Ca/Si a vysoká sorpční schopnost předurčuje možnost využití tohoto alkalicky aktivovaného klinoptilolitu všude tam, kde je potřeba stabilizovat migrující ionty těžkých kovů. Z práce Ortega et al. (2000) plyne, že z alkalicky aktivovaného zeolitu se dají vyprodukovat materiály s vysokou pevností v tlaku. Vance et al. (2009) se ve své práci zabývají výrobou geopolimerů z odpadního perlitu, tj. perlitu s granulometrií nebo absorpčními vlastnostmi nevhodnými pro zemědělské využití. Směs perlitu s odpadním popílkem aktivovali roztokem NaOH. Takto připravené geopolymery dosahovaly pevnosti v tlaku až 37 MPa. Základní složení perlitu bylo asi 80 %  $\text{SiO}_2$  a 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Autoři dále uvádí, že odpadní perlit by mohl být použit nejen ve spojení s popílkem, ale i s jiným odpadem, který je zdrojem alumosilikátů. Tento materiál by byl využitelný ve stavebnictví, k imobilizaci nebezpečných či toxických odpadů.

Bondar et al. (2011) se ve své práci zabývali alkalickou aktivací přírodních materiálů z různých nalezišť, a to zejména různých dacitů a andezitů, které kalcinovali na různé teploty. Tyto horniny byly namlety tak, aby velikost zrn částic nepřesahovala 75  $\mu\text{m}$ . Tyto suroviny byly kalcinovány na teplotu 700 °C, 800 °C a 900 °C. Cílem kalcinace bylo zlepšení reaktivnosti těchto surovin. Kalcinované horninové prášky nejprve míchali s roztokem 5 M roztoku KOH, poté přidali do této směsi roztok sodného vodního skla. Vzorky byly nejprve vytvrzovány 24 hodin za pokojové teploty, po této době odformovány a vystaveny teplotám 20, 40, 60 a 80 °C po dobu 27 dní. Z výsledků vyvodili několik závěrů. Vliv na konečnou pevnost má chemické a mineralogické složení těchto přírodních pucolánů, důležité jsou vlastnosti hlavních minerálních fází. Alkalicky aktivovaný dacit, obsahující klinoptilolit, měl velmi dobré pevnostní parametry i bez předchozí kalcinace.

#### **4.4 Alkalické aktivátory**

Pro alkalickou aktivaci metakaolinu a jiných pucolánů pro přípravu geopolymerních směsí je možno využít sloučeniny alkalických kovů (sodíku a draslíku) ve formě křemičitanu, hydroxidu nebo uhličitanu, či jejich kombinací. Jako alkalické aktivátory jsou nejčastěji využívány tzv. vodní skla, tj. alkalické roztoky křemičitanu sodného či draselného, upravované přidávkem NaOH nebo KOH. Složení vodních skel lze vyjádřit obecným vzorcem  $\text{Me}_2\text{O} \cdot m \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , kde Me je alkalický kov, m a n jsou počty molů oxidu křemičitého a vody, vztahující se k jednomu molu  $\text{Me}_2\text{O}$ , m můžeme nazvat molárním poměrem nebo silikátovým modulem. Se snižujícím modulem vodního skla se zvyšuje rychlost rozpouštění pevných křemičitanů (Antoš a Burian, 2002).

Silikátový modul vodního skla m udává poměr mezi dikřemičitým a monokřemičitým aniontem. Pokud je menší než 2, mluvíme o polyaniontu, pokud je větší než 2, jde o směs monomeru a dimeru (Antoš a Burian, 2002). Silikátový modul m se může tedy upravovat směrem nahoru, nebo směrem dolů. Zvýšení silikátového modulu docílíme rozpuštěním amorfního oxidu křemičitého ve vodním skle. Snižít silikátový modul můžeme přidáním hydroxidu sodného nebo přidáním roztoku vodního skla o nižším molárním poměru (Antoš a Koutník, 2008).

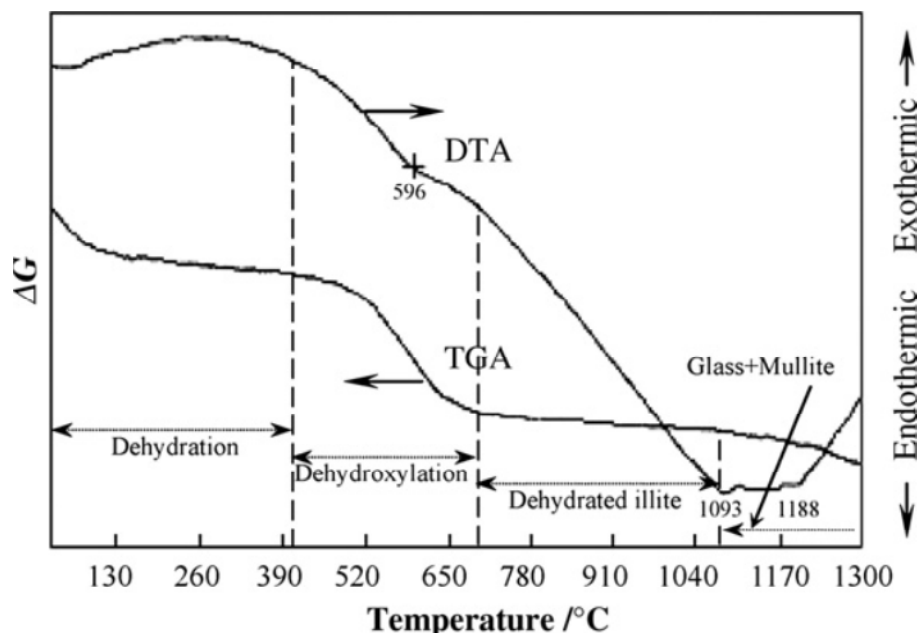
#### **4.5 Superplastifikátory**

Pytlík (2000) uvádí, že v betonářské praxi jsou plastifikátory využívány pro různé záměry. Ke zlepšení zpracovatelnosti čerstvého betonu, k omezení nutnosti použití intenzivních vibrací při zhutňování betonů. Při použití plastifikátorů dochází ke snížení množství

záměsové vody a snížení vodního součinitele a tím ke zvýšení pevnosti a trvanlivosti betonu. Snížení množství vody i cementu při dobré zpracovatelnosti je předpokladem snížení smrštění betonu. Doporučené dávkování u komerčních plastifikačních přísad je v rozmezí 0,2 – 3 % na množství cementu (Pytlík, 2000). Přidáním plastifikátorů do geopolymerní směsi se zlepšuje její zpracovatelnost. Dochází také ke zlepšení její plasticity a vytvrzovacích vlastností, což vede k vyšší pevnosti v tlaku (Khale a Chaudhary, 2007). Jednotlivé typy plastifikátorů, které byly v této práci použity, jsou popsány v kapitole 9.3.

### 5 Termické chování hornin a minerálů

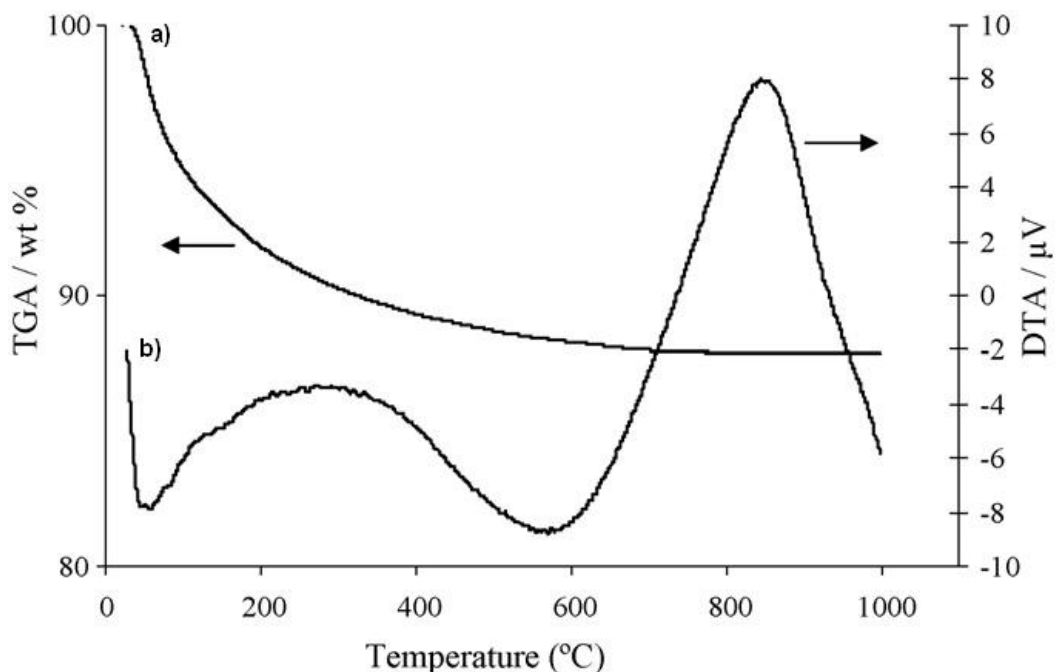
Jiang et al. (2008) se ve své práci zabývali termickou analýzou horniny bohaté na illit z lokality Zhejiang v Číně. Pomocí metod DTA a TGA zkoumali termické vlastnosti této horniny, zahřivali ji od 25 – 1300 °C rychlostí 10 °C/min. Minoritní zastoupení tvořil illit 89 %, dále křemen 9 % a muskovit 5 %. Tito autoři popisují 4 hlavní reakce, ke kterým během termického zahřívání illitu dochází. Patří sem dehydratace, ta nastává při teplotách do 400 °C, dochází k úniku adsorbované vody z pórů. Dále probíhá dehydroxylace mezi 400 – 700 °C, při teplotě 596 °C dochází k odstranění oktaedrických hydroxylových skupin. Struktura illitu je rozrušena mezi 700 – 900 °C. Následně pak mezi 1093 – 1300 °C dochází k rekrystalizaci, vzniká korund, spinel, mulit a skelná fáze (obr. 7).



Obr. 7 – Termická DTA a TGA analýza illitu (Jiang et al., 2008)

Autoři Önal a Sarikaya (2007) zkoumali termické chování vápnatého bentonitu z lokality Kütahya Turecko. Bentonit obsahoval 60 % vápníkem bohatého smektitu, 30 % opálu a stopové množství illitu. Termická analýza byla prováděna pomocí TG-DTA. Bentonit byl vystaven teplotě 25-1300 °C. Autoři zjistili, že smektit je odolný až do 900 °C, pak dochází ke zborcení jeho krystalové struktury. První a dominantní endotermickou hmotnostní ztrátu zaznamenali mezi 25 a 400 °C. Druhou endotermickou hmotnostní ztrátu zaznamenali mezi 400 a 800 °C, hmotnostní úbytek byl 4,6-5,0 %. Při 668-672 °C dochází k tvorbě dehydroxylové vody. Mikropóry porézní struktury bentonitu se při 900 °C uzavírají jako důsledek mezičásticového slinování smektitu. Földesová et al. (2010) ve své práci zkoumají vliv kalcinace zeolitového tufu z Nižného Hrabovce na jeho povrchovou charakteristiku. Kalcinaci prováděli v muflové peci při teplotách 400, 600, 800 a 1000 °C při lineárním nárůstu teploty 10 °C/min. Granulometrie tufu byla v rozmezí 1,5-2,5 mm. Autoři zjistili, že vysokou teplotní odolnost má klinoptilolit s vyšším obsahem draslíku a také při vyšším poměru Si/Al = 5,3. Kitsopoulos (2001) také uvádí, že přítomnost vyměnitelných kationtů a následný poměr Na/ K ovlivňuje do značné míry tepelné chování klinoptilolitu.

Duvarci et al. (2007) při svém výzkumu dělají pokus se zeolitovým tufem z lokality v Turecku, tento tuf namleli pod 2 µm, následně z něho vylisovali pelety. Pelety zahřívají na 200-1200 °C rychlostí 10 °C/min po dobu 30 minut. Tepelné chování zeolitové tufu zkoumali pomocí DTA a TGA, jako atmosféra byl použit dusík. Hlavním minerálem tufu je klinoptilolit-80%, dále křemen, cristobalit, K-živec. Metodou práškové difrakce zjistili, že do 600 °C nedochází ke strukturálním změnám. Rtg difrakce ukazuje rozšiřování vrcholů, to vysvětlují autoři částečnou přeměnou krystalové struktury na strukturu amorfni. Chemické složení tufu se při kalcinaci nějak výrazně neměnilo. Křivky jsou uvedeny na obr. 8. TGA zeolitického tufu ukazuje 11,5 % úbytek hmotnosti při 1000 °C. Rozmezí teplot 25 - 85, 85 - 285 a 285 - 1000 °C odpovídají vlhkosti, volně vázané a pevně vázané vodě. DTA zeolitového tufu ukazuje na dehydrataci zeolitové vody do 600 °C a nad 600 °C široký endotermní pík ukazuje na informace o strukturálním členění. Struktura klinoptilolitu se hroutí při 800 – 1000 °C. Při zahřívání nad 1000 °C se zvětšovala velikost a počet pórů. Tvorbu porézní struktury vysvětlují možným odpařováním vody a rozkladem jakéhokoliv tepelně nestabilního materiálu.



Obr. 8 - a) TGA, b) DTA křivky zeolitického tufu

Apte a Phadke (1996) ve své práci zkoumají termické chování natrolitu pomocí TG, DTA, DTG analýz. Jako výsledky uvádí, že mezi 40-200 °C nedochází ke změnám v jeho krystalové mřížce. Endotermní reakce nastávají při 360-440 °C, dále při 560 °C a exotermní reakce při 980 °C. Při 220-360 °C TG křivka ukazuje hmotnostní úbytek 2,01 %, při 360-440 °C je hmotnostní úbytek vyšší 6,79 %. K dalšímu hmotnostnímu úbytku o 1,0 % došlo mezi 460 - 500 °C. Od 500 °C a výše je hmotnostní úbytek již okolo 1 %. Dostupné analýzy ukazují, že natrolit ztrácí vodu od 330 °C. Nad tuto teplotu mezi 400-560 °C dochází k dehydrataci a strukturální transformaci natrolitu v metanatlolit (Apte a Phadke, 1996). Metanatlolit má dva polymorfy schopné se rehydratovat (Wang a Bish, 2010). K tomuto bude docházet i při geopolymeraci, metanatlolit opět přijme vodu, to nepřispěje pevnosti výsledných geopolymerů. Penk (1955) při svých pokusech s termickým chováním natrolitu objevil intenzivní endotermní pík při 455 °C, kdy při této teplotě došlo k dehydrataci. Transformaci v metanatlolit uvádí o něco vyšší okolo 565 °C. Opticky natrolit po dehydrataci vykazuje jen nepatrné změny a svoji strukturu si zachovává do 900 °C. Mezi 910-940 °C dochází ke zborcení krystalové struktury (Penk, 1955). Transformaci struktury natrolitu při podobné teplotě 900-1000 °C uvádějí i (Apte a Phadke, 1996). Podle Bishe (1993) transformace na metanatlolit může probíhat již při teplotě okolo 300 °C. Dále uvádí, že natrolit vykazuje strukturální změny pod 400 °C, které zahrnují migraci kationtů a rotaci

základních strukturních jednotek. Penk (1955) dále uvádí, že krystalizaci natrolitu a odchod vody ovlivňuje i jeho granulometrie.

## ***6 Základní faktory ovlivňující geopolymerci***

Při výběru výchozího materiálu pro přípravu geopolymérů je důležité znát jeho chemické a mineralogické složení, které se může stanovit metodami rentgenové analýzy. U kaolinitických surovin je použitím metod termogravimetrické analýzy zjišťována optimální kalcinace. Geopolymerace patří mezi heterogenní reakce, kdy mezi sebou reagují alkalické roztoky a práškové komponenty obsahující hlinitokřemičité materiály. K hlavním faktorům, které budou ovlivňovat průběh geopolymerace patří povaha a koncentrace reagujících materiálů, s tím související složení reakční směsi, krystalové přeměny reagujících hlinitokřemičitých materiálů, velikost povrchu reagujících složek, doba míchání reakční směsi, teplota a někdy i tlak (Slavík, 2009). Podle autorů Jha a Hayashi (2009) je důležitý obsah amorfni fáze v základní surovině. To je výhodnější pro geopolymér, bývá to přičítáno lepšímu rozpouštění hlinito-křemičitanových částic z tohoto amorfniho materiálu a tím dochází k urychlení kondenzace monomeru v přítomnosti vyšší koncentrace NaOH.

### ***6.1 Obsah vody v geopolyméru***

Pro přípravu geopolymérů je voda transportním médiem reaktantů a upravuje reologické vlastnosti geopolymerní směsi. Stejně jako u betonů, tak i u geopolymérů se voda podílí na tvorbě pórů, které ovlivňují pevnosti těchto materiálů. Tvar, množství a distribuce pórů jsou spíše závislé na technologických faktorech a na vnějších podmínkách, kde daný materiál tvrdne (Pytlík, 2000). Slavík (2009) při svých pokusech uvádí, že se zvyšujícím obsahem vody v připravované směsi dochází k prodlužování doby tuhnutí. Vodní součinitel reakčních směsí by měl být v rozmezí 20-25 % pro různé typy materiálu. V tomto rozmezí lze dosáhnout menších hodnot nasákavosti a dochází také ke snížení porosity materiálu a ke zkrácení doby tuhnutí reakčních směsí. Pro dosažení nižších hodnot vodního součinitele ( $W/C < 20\%$ ) je doporučeno použití superplastifikátorů, které se běžně používají pro přípravu betonů (Slavík, 2009). Podle Jaarsvelde et al. (2002) vzorky geopolymérů tvrzené při vyšší vlhkosti v uzavřených formách měly nižší pevnost. Toto chování bylo doloženo IR absorpčními vrcholy kolem okolo  $1033\text{ cm}^{-1}$ , odpovídající asymetrickým vibracím Si-O a Al-O vazeb, které byly ovlivněny vytvrzováním vzorků v uzavřených formách a jejich vlnočty byly nepatrně nižší než u vzorků, které nebyly v uzavřené formě. Nižší vlnočty svědčí o

slabších vazbách mezi tetraedry. Ve vodou nasyceném prostředí v uzavřených formách může tedy docházet ke vzniku geopolymérů s mírně slabšími vazbami a nižší pevností.

### **6.2 Velikost částic hlinitokřemičitanové suroviny**

Podle Slavíka (2009) je při heterogenních reakcích mezi pevným materiálem a kapalinou jedním z důležitých faktorů právě velikost částic. Rychlý průběh heterogenních reakcí se dá zajistit velkým měrným povrchem, kdy pro smočení povrchu je potřeba větší množství kapaliny. Pytlík (2000) uvádí, že v betonářské praxi je doporučeno, aby se cement skládal ze tří frakcí (23 % 0-10  $\mu\text{m}$ , 27 % 10–25  $\mu\text{m}$ , 17 % více než 50  $\mu\text{m}$ ). V přípravě geopolymerních materiálů je také dobré najít vhodnou kombinací frakcí pro dosažení vhodné rovnováhy mezi velikostí měrného povrchu částic, rychlostí reakce a množstvím alkalického roztoku (Slavík, 2009). Slavík (2009) ve své práci porovnává geopolymery vyrobené z kaolinitického jílovce o různé zrnitosti. Uvádí, že pokud je tento kaolinitický jílovec pomlet na velikost částic pod 50  $\mu\text{m}$ , lze dosáhnout pevnosti asi 24 MPa. Při kombinaci frakcí 0-50  $\mu\text{m}$  a 50 – 100  $\mu\text{m}$  bylo dosaženo výrazné zvýšení pevnosti v tlaku a to asi na 33,9 MPa. Zlepšení těchto vlastností vysvětluje tím, že pomletý kaolinitický jílovec má přibližně kulovitá zrna a při vhodné kombinaci frakcí lze dosáhnout minimálního volného prostoru mezi zrny. Villa et al. (2010) se ve své práci zabývali alkalickou aktivací hornin bohatých na zeolity. Minoritní zastoupení v této hornině tvořil klinoptilolit. Tato hornina byla namleta tak, aby částičky pod 100  $\mu\text{m}$  tvořily více než 80 % vzorku. V práci Ortegy et al. (2000), která je také zaměřena na alkalickou aktivaci klinoptilolitu, bylo dosaženo nejlepších pevností v tlaku u těch vzorků, u kterých byla použita frakce 45 - 75  $\mu\text{m}$ . U vzorků kde převládala frakce nad 150  $\mu\text{m}$ , docházelo k výraznému snižování pevnosti v tlaku. Snižováním velikosti částic klinoptilolitu docházelo k nižší sorpci, ale k rozvoji vyšší pevnosti.

### **6.3 Obsah plniva**

Termínem plnivo (nebo také kamenivo) se označuje inertní materiál, který je v matici, aniž by docházelo ke změně chemického složení reagujícího materiálu. Plniva se používají především pro snížení nákladů na konečný materiál, ke zlepšení technologických či užitých vlastností. Vlastnosti konečného geopolymery jsou ovlivněny mechanickými vlastnostmi, granulometrií a morfologií plniva. Geopolymery, které mají vyšší obsah plniv, jsou méně odolné vůči působení 0,1 M HCl a dochází k jejich chemické degradaci (Slavík, 2009).

Autoři Yousef et al. (2009) ve své práci nahrazovali běžný písek jordánským zeolitovým tufem. Jako pojivo použili referenční kaolin. Přídavek tufu zvyšoval pórovitost a také schopnost vstřebávat vodu, snížil objemovou hmotnost. Se zvyšujícím přídávkem tufu ku kaolínu na 1:1 se zvětšila pevnost až na 22 MPa. Zvyšování pevnosti vysvětlují větším měrným povrchem zeolitu ve srovnání s křemičitým pískem.

#### **6.4 Molární poměr M/Al**

Podle Slavíka (2009) je molární poměr M/Al závislý zejména na typu použitého alkalického aktivátoru a také na množství hlinitokřemičitanové suroviny v míchané směsi. Atomy Al v reakčních směsích použitých pro přípravu geopolymerů by měly mít koordinační číslo IV nebo V. V alkalických podmínkách vzniká komplex  $[Al(OH)_4]^-$ , a jeho záporný náboj je vyrovnáván kladným nábojem alkalického kovu. Slavík (2009) ve své práci také uvádí, že nejlepších pevností v tlaku u geopolymerních hmot, aktivovaných sodnými či draselnými aktivátory, můžeme dosáhnout při molárním poměru  $Na/Al = 0,9-1,4$  a  $K/Al = 0,8-1,3$ . U vzorků, kde byl použit přídavek vysokopecní strusky, dosahovaly nejlepších pevností po 28 dnech ty, které měly molární poměr  $Ca,K/Al=1,3-1,5$ . Podle Jha a Hayashi (2009) při alkalické aktivaci klinoptilolitu při vyšším podílu  $SiO_2/Al_2O_3$ , docházelo ke zvýšení pevnosti geopolymeru. Autoři uvádějí, že klinoptilolit s vyšším obsahem  $Al_2O_3$  je vhodnější pro výrobu keramických materiálů, než pro výrobu geopolymerů. Villa et al. (2010) uvádějí, že přírodní zeolity byly doposud aktivovány zejména hydroxidem vápenatým a literatura postrádá rozsáhlou studii o vlivu Si/Al koncentrací a alkalických aktivátorů na průběh geopolymerizace těchto přírodních materiálů. Bondar et al. (2011) ve svých experimentech s alkalickou aktivací andezitů a dacitů dosáhli velmi dobrých pevnostních hodnot u těch vzorků, kde měla výchozí surovina molární poměr Si/Al 4,5.

#### **6.5 Typ použitého vodního skla**

Škvára et al. (2009) ve své práci uvádějí, že u draselných vodních skel je jejich komerční využití limitováno jejich vyšší cenou, avšak u těchto skel je výhodou nižší tvorba solných výkvětů u konečného produktu. Tuto skutečnost vysvětlují tím, že draselný iont je méně hydratovaný než sodný iont a díky větší hustotě náboje na povrchu iontů jsou tyto draselné ionty lépe vázány ve struktuře pojiva. V práci Slavíka (2009) bylo vyzkoušeno sodné a draselné sklo s různým silikátovým modulem. Větší pevnosti dosahovaly vzorky s draselným vodním sklem asi o 10-20 %. Vysvětluje to tím, že atom sodíku má větší hydratační obal, což



vede k větší spotřebě vody a následně k nižší pevnosti vzorku v důsledku jeho vyšší porosity. Jha a Hayashi (2009) používají k alkalické aktivaci klinoptilolitu sodné vodní sklo upravené přídatkem louhu. Obsah  $\text{SiO}_2$  byl v tomto aktivátoru v rozmezí 52-57 %, molární poměr  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  měl hodnotu 2,6 – 2,3. Villa et al. (2010) použili pro alkalickou aktivaci klinoptilolitu sodné vodní sklo s molárním poměrem 3,2 ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ). Tento sodný aktivátor míchali s různými poměry 7 M roztoku NaOH. Vance et al. (2009) aktivovali směs popílku a perlitu hydroxidem sodným rozpuštěným ve vodě. Nejlepších pevností dosahovala tato směs při aktivaci 10 molárním roztokem NaOH a vytvrzování při teplotě 70 °C.

### **6.6 Faktory ovlivňující pevnost v tlaku**

Pevnost alkalicky aktivovaného klinoptilolitu roste s vyšší koncentrací NaOH ve vodním skle. Pevnost se snižuje s rostoucím obsahem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Přebytek křemičitanu brání odpařování vody a tvorbě geopolymerní struktury (Jha a Hayashi, 2009). Stabilitu geopolymery v hydrotermálních podmínkách ovlivňuje také poměr  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pokud je tento poměr kolem hodnoty 1, pevnost v tlaku se zvyšuje, ale dochází ke snižování hydrotermální stability. Pokud je poměr okolo 0,5, dosahují geopolymery nižších pevností, ale vyšší hydrotermální stability (Koloušek et al., 2007b). Autoři Bondar et al. (2011) poukazují, že zásadní vliv na konečnou pevnost má míra uvolňování Si a Al do roztoku. Vliv na konečnou pevnost má také molární poměr Si-Al v přírodní surovině. U mnoha zeolitických minerálů dochází k výrazným změnám při jejich kalcinaci, tak při působení zvýšených teplot během tuhnutí vzorku. Vyšší obsah  $\text{K}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}$  v geopolymerní směsi má negativní vliv na pevnost geopolymery v tahu (Bondar et al., 2011).

### **6.7 Kalcinace surovin, reakční teplota a doba vytvrzování geopolymery**

Dobu tuhnutí ovlivňuje molární poměr jednotlivých složek. Při molárním  $\text{Na}/\text{Al} = 1,3$  byla doba tuhnutí 15 hodin, u molárního poměru  $\text{K}/\text{Al} = 1$  byla doba tuhnutí 10 hodin (Slavík, 2009). Podle Bondara et al. (2011) se u dacitu kalcinovaného na 700 °C klinoptilolit mění na mordenit a mordenit se při 800 °C mění na opál, který dobře reaguje v alkalickém roztoku. Tito autoři uvádějí, že čím více je výchozí materiál kalcinován, tím více reaktivního Si a Al se uvolní, ovšem v některých případech došlo k nepatrnému snížení reaktivity či neměnné reaktivitě. V jejich dalším pokusu u andezitu uvádějí, že jeho kalcinace na vyšší teploty neměla větší vliv na rozpustnost alkálií. Andezit měl velkou reaktivitu i ve své surové formě, která umožňuje ekonomické použití s nižším dopadem na životní prostředí. Autoři také

uvádějí, že kalcinace je efektivní jen při určitých teplotách, při vysokých teplotách dochází k deaktivaci amorfní fáze a zvyšuje se podíl krystalické. Jha a Hayashi (2009) uvádí, že při alkalické aktivaci klinoptilolitu docházelo ke zvyšování pevnosti u těch vzorků, které byly vytvrzovány delší dobu při nižší teplotě. Palomo et al. (2004) uvádí, že se vzrůstající reakční teplotou dochází k pravidelnějšímu uspořádání a tvorbě krystalických struktur. Zatímco Škvára (2007) uvádí, že koexistence zeolitové fáze a fází CSH, resp. CAH, zvyšují výslednou pevnost geopolymerů, uvedeno v kapitole 4.3. Koloušek et al. (2007a) dospěl k názoru, že zvýšení mechanické pevnosti může způsobovat vznik malého množství zeolitu, který podporuje geopolymerní matici, ale dále uvádí, že tento vývoj nemá trvalý růst a postupně vede spíše ke ztrátě mechanických vlastností. V práci Horáka a Rovnaníka (2008), kteří zkoumali geopolymery utužené z metakaolinu, je uvedeno, že zvýšená teplota vytvrzování vzorků má vliv na tvorbu pevné struktury v počátečních fázích geopolymerace. Tyto vzorky však dosáhly výrazně nižších konečných pevností oproti vzorkům, které zrály při laboratorní teplotě. Tuto skutečnost vysvětlují částečnou tvorbou krystalických zeolitických struktur, které způsobují zhoršení mechanických vlastností. Villa et al. (2010) při pokusech s alkalickou aktivací horniny bohaté na klinoptilolit dosáhli nejlepších pevností při vystavení geopolymeru na 40 °C po dobu 90 dní. Tito autoři také uvádějí, že tuhnutí geopolymer potřebuje tepelnou aktivaci, aby v konečném výsledku bylo dosaženo dobré pevnosti v tlaku. Ortega et al. (2000) při alkalické aktivaci zjistili, že nejlepších pevností dosahoval vzorek, který zrál po dobu 7 dní na 50 °C. Pro srovnání autoři uvádějí, že vzorek, který zrál stejnou dobu při teplotě 13 °C, dosahoval asi 5 X menších pevností. Pokud byla vytvrzovací doba prodloužena ze 7 dní na 90 dní při daných teplotách, nedocházelo k významnému nárůstu pevností. Autoři Kolušek et al. (2007b) uvádí, že zvyšující teplota zrání nad 100 °C v průběhu 24 hodinové expozice prudce snižuje pevnost geopolymerů.

## ***7 Stručná charakteristika vybraných lokalit***

Pro tuto práci jsou vyhledány vhodné horniny a je experimentálně vyzkoušena jejich náhrada za metakaolin. Lokalizace odběrových míst je na obr. 9. Lokalita 1 - Mariánská skála v Ústí n. L., odkud byly odebrány vzorky fonolitů. Lokalita 2 - Nižný Hrabovec, zde se těží zeolitový tuf. Lokalita 3 - Horní Bludovice, jedná se o starý Kubošův lom, odkud byly odebrány vzorky těšinitu a rohovce. Lokalita 4 - Ivančice u Brna, z tohoto místa byly – odebrány vzorky bentonitu. V následujících podkapitolách je stručně popsána charakteristika těchto míst. GPS souřadnice odběrových míst jsou uvedeny v kapitole 8.



Obr. 9 – Lokalizace dotčených míst – 1. Ústí n.L, 2. Nižný Hrabovec, 3. Horní Bludovice, 4. Ivančice u Brna

### 7.1 Lom Mariánská skála

Lom se nachází v Ústí nad Labem (obr. 9). Dle slov vedoucího lomu Ing. Žida je současný stav těžitelných zásob 800 tisíc kubíků. Střední natrolitové polohy byly již odtěženy v letech 1982 – 1999. Lom je rozdělen do 6 etáží. Vlastní pohled do lomu je na obr. 10. Mariánská skála v centru města Ústí nad Labem je lakolitem, který představuje typickou subvulkanickou intruzi Českého středohoří. K výstupu magmatu došlo ve svrchním oligocénu. Přívodní kanál tohoto magmatu se nacházel v prostoru dnešního labského koryta. Toto magma využilo nejspíše oslabeného zlomového pásma ve směru Z – V (Ulrych et al., 2000). Hornina se z petrografického hlediska označuje jako fonolit, jedná se spíše o termín provozní. Nově shrnují poznatky o geologii a mineralogii lokality Ulrych et al. (2000). Horninu v centrální části lakolitu označují jako natroliticko-sodalitický fonolit, který směrem k okrajům tělesa přechází do analcimického sodalitového fonolitu (Ulrych et al., 2000). Hornina obsahuje až 30 % natrolitu v základní hmotě (Pauliš, 2000). V hornině se vyskytují i další minerály např. anortoklas, egirinaugit, sodalit, magnetit, titanit, vzácně také opál a hibsčit (Pauliš, 2000). Ulrych et al. (2000) shrnují vývoj fonolitu do 5 minerálních paragenesí. Jedná se hlubinnou fázi (vznik hlubinných fenokrystů). Hlavní magmatické stádium (krystalizace základní hmoty, došlo k rychlému výstupu a krystalizaci magmatu). Pozdně magmatické stádium (proběhlo v závěrečné fázi vývoje fonolitu, došlo ke krystalizaci horninotvorných zeolitů - natrolitu, analcimu z reziduálních fluid). Postmagmatické hydrotermální stádium (krystalizace zeolitů a apofylitu především v dutinách a žilkách). Zvětrávací fáze (povrchové navětrání fonolitu charakteristické vývojem horizontu bílého a červeného lateritu) (Ulrych et al., 2000).



Obr. 10 - Situace v lomu únor 2011

## 7.2 *Lom Nižný Hrabovec*

Ložisko zeolitového tufu se nachází v severní části východoslovenské pánve v Nižném Hrabovci (obr. 9). Výplň pánve tvoří neogenní klastické sedimenty, vulkanické horniny a evapority. Celková hloubka neogenní sekvence dosahuje až 7000 m. Jednotlivé litofacie byly postižené vulkanickou činností, která probíhala během celého miocénu. Docházelo zde tedy k alteraci vulkanického skla. Nejrozsáhlejší alterace vulkanického skla, probíhaly ve vulkanoklastikách v ryodacitových tufech, ty se vyznačují velkou pórovitostí a vysokým obsahem vulkanického skla. Ekonomicky nejvýznamnějším procesem při alteraci vulkanického skla je zeolitizace. Zeolity vykazují vertikální zonálnost-zóny klinoptilolitu a analcimu, které jsou v asociaci se spodno bádenskými ryodacitovými tufy. Ty se označují jako hrabovecké tufy. Hrabovecké zeolitové tufy vystupují na povrch na SZ okraji pánve, v 7 km dlouhém pásu (Rudínek, 1978). Tufy jsou typické stabilním obsahem K-Ca klinoptilolitu (50-80 %), v asociaci s cristobalitem. V menším množství se v tufu vyskytují živce, kdy převládá andezin nad mikroklinem. Je zde také velmi malé množství biotitu okolo 0,5 %. (Varga, 1984). Jedná se o největší ekonomicky významné ložisko zeolitu na Slovensku. Průměrná mocnost vrstvy je 100-120 metrů. Zeolitová poloha je ve směru SZ-JV a pod úhlem 45° ukloněná na JZ. Roční těžba se zde pohybuje v rozmezí 40-50 tisíc tun. Jsou zde ještě zásoby asi 9 500 00 tun.

### 7.3 *Kubošův lom*

Tento lom se nachází v Horních Bludovicích (obr. 9), asi 2,5 km JZ od Havířova a asi 5 km Z od Těrlicka. Jedná se o starý Kubošův kamenolom asi 500 m na VJV od kóty Kohout (331,0 m) (<http://geologie.vsb.cz/loziska/exkurze/exkurze2005/>). Pohled do vlastního lomu je na obr. 11, kde je také patrný kontakt těšínitu s rohovcem. Pravá část lomu je tvořena bloky kontaktního rohovce, levá strana lomu je tvořena také rohovcem, v rohovci jsou místy pozorovatelné dutinky po úniku plynů. Zdejší dříve těžené hrubozrnné amfibolicko-pyroxenické těšínity pronikají křídovými usazeninami vnějšího flyše slezské jednotky v godulském vývoji (Pauliš, 2005). Podle Pacáka (1926) je hornina ve svrchních 3 metrech rozvětralá. Ve spodní části se nachází „nefelinický těšínit“ s velkými amfibolovými sloupci, které dosahují až 5 cm a jsou až 4 mm široké. V hornině je dále přítomen titanogit, magnetit, hematit, pyrit, apatit, natrolit, analcim a thomsonit (Pacák 1926). Matýsek (1988) uvádí, že pro zdejší oblast jsou typické složitější úložní poměry. Kontaktní horniny se zde vyskytují na čtyřech místech, kdy není zcela jasné, zda některé z nich nepatří k pohlceným blokům sedimentů. Kontaktní horniny tvoří téměř svislé polohy, uzavřené z obou stran vyvřelinou. Mocnost kontaktní zóny je 2-3 m. Pro endokontakt je typické výrazné zmenšení zrna horniny a je tmavší. V blízkosti přímého styku jsou vyvinuty akumulace biotitu, který se v jiných místech neobjevuje. Exokontaktní horniny jsou světlé, šedozelené až bílé, mají fluidální, či páskovanou texturu. Ve větších vzdálenostech od kontaktu má hornina kuličkovitý rozpad. Metodou práškové RTG analýzy byly v hornině určeny natrolit, analcim, diopsid, Na-plagioklas, kalcit, chlorit, jílové minerály a křemen. Obsah křemene a kalcitu je nižší. Puklinová mineralizace odpovídá minerálnímu složení horniny. Byl zde popsán analcim, natrolit, thomsonit, vzácně granát. Podle mineralogického popisu byla hornina nazvána natrolit-analcimický rohovec (Matýsek, 1988).





Obr. 11 - Kontakt natrolit-analcimický rohovec, zeolitizovaný nefelinický těšínit

#### **7.4 Ložisko bentonitu Ivančice u Brna**

Ložisko bentonitu je situováno v parku Réna v Ivančicích u Brna (obr. 9), z části je odkryté v dolině pod zdejší chatovou osadou. Odhadovaná zásoba tohoto ložiska je 130 000 tun bentonitu, tyto zásoby jsou vedeny v kategorii volných bilančních prozkoumaných zásob. Vlastní odběrové místo je na obr. 12. V souvislosti s nižší poptávkou po slévárenském bentonitu a s útlumem těžkého průmyslu v 90. letech byla těžba zastavena. V současné době je veden stálý spor mezi zahrádkáři a těžební firmou, protože severovýchodní část ložiska je využívána jako zahrádkářská kolonie. Přímo nad bloky zásob je postaveno na 25 rekreačních objektů (Pechar, 2010). Vlastní ložisko je součástí denudačního reliktu třetihorních usazenin, který je zachován v morfologické depresi v granitoidech brněnského masívu. V úrovni 233,5 – 238,0 m n. m. se v souvrství spodno-miocénních uloženin nachází poloha bentonitu o mocnosti 0,9 – 1,9 m (v průměru 1,6 m). Bentonit často laterálně i vertikálně přechází do jemnozrnného, prachovitého nevápnitého tufitu s větší příměsí montmorillonitu se zbytky vulkanického skla. Poloha bentonitu je (na rozdíl od ostatních typů sedimentů) poměrně stálá. V době vzniku bentonitového horizontu ukládání pyroklastik výrazně převažovalo nad přínosem terestrického materiálu. Po sedimentaci souvrství staršího miocénu následovalo období eroze, která místy rozrušila i bentonitovou polohu. Na ni sedimentovaly bazální uloženiny spodního badenu. Nadloží ložiskové polohy (skrývka) je tvořena terciárními písiky

s příměsí štěrků a kvartérním pokryvem má průměrnou mocnost 7,5 m. Převažujícím minerálem zdejšího bentonitu je montmorillonit, který se vyskytuje až v 98 % jeho objemové hmotnosti (Pechar, 2010). Chemickou analýzou bylo zjištěno následující složení suroviny: 60,67 % SiO<sub>2</sub>, 17,56 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,64 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,14 % MgO, 2,92 % CaO, 0,21 % Na<sub>2</sub>O, 0,30 % K<sub>2</sub>O. Pro bentonit na ložisku Ivančice – Réna je dále charakteristický velmi nízký obsah nejilových příměsí nad 63 mm (2,7 %), vysoká výměnná kapacita (až 80 mval/100 g), vysoká adsorbční schopnost v natrifikovaném stavu (Pechar, 2010).



Obr. 12 – Odběrové místo bentonitu v Ivančicích

## **8 Metodika práce**

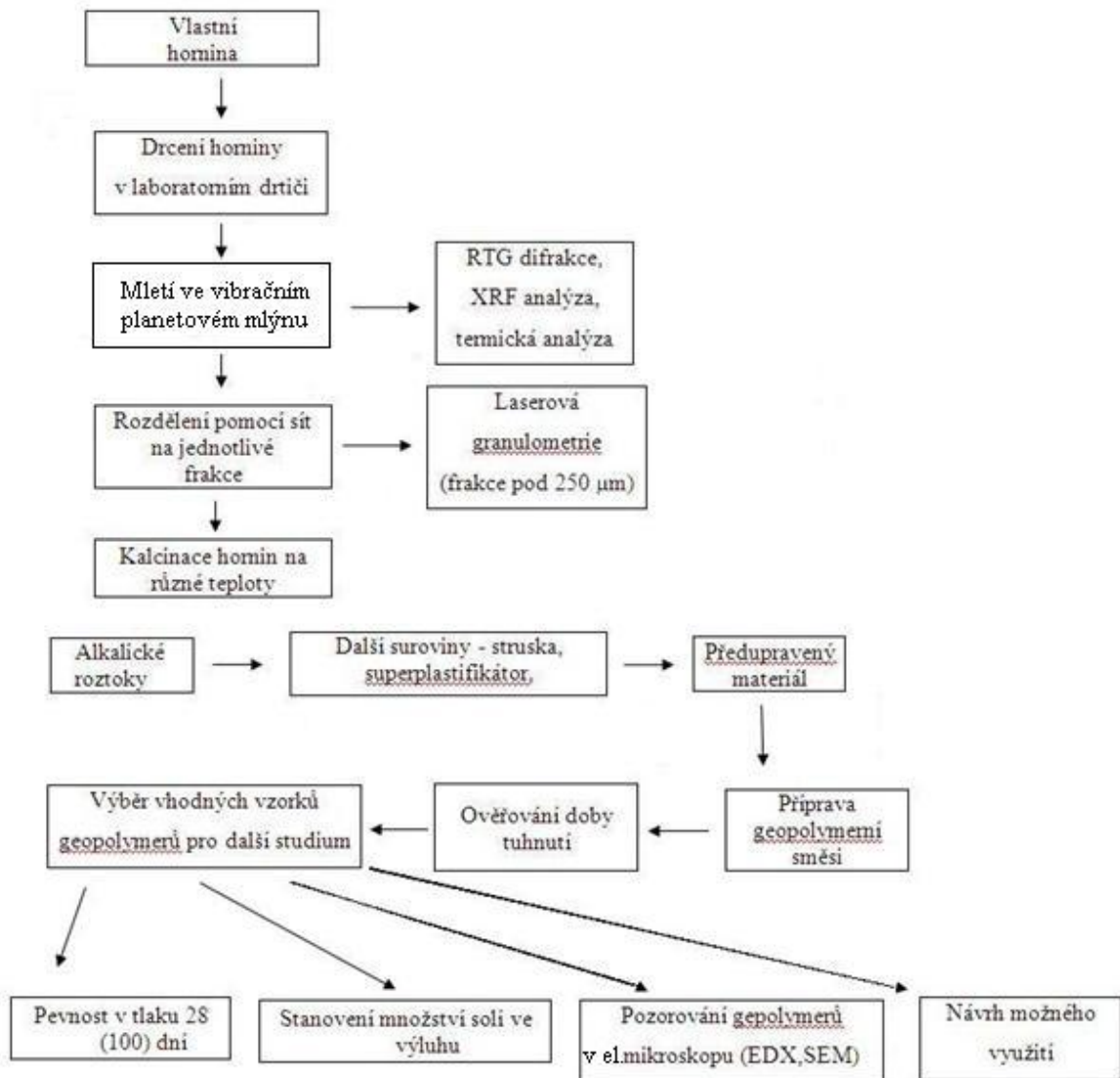
Jak již bylo uvedeno v kapitole 7, navštívil jsem lom v Ústí nad Labem (Mariánská skála). Z tohoto lomu jsem odebral 2 vzorky pro další analýzy. Vzorky fonolitu byly odebrány z přístupných míst v lomu, a to z 3 etáže. GPS souřadnice odběrového místa jsou 50°39'51,0" N a 14°03'15,6" E. Dále jsem navštívil starý Kubošův lom nedaleko Horních Bludovic. Z tohoto lomu jsem celkem odebral 4 vzorky. Z pravé části lomu jsem odebral 2 vzorky kontaktních rohovců. Z levé a pravé části lomu jsem odebral 2 vzorky těšinitů. GPS souřadnice lomu jsou 49°44'54,939" N a 18°25'56,957" E. Na Ložisku bentonitu v Ivančicích jsem odebral dostatečné množství vzorku z odkryté části tohoto ložiska. GPS souřadnice odběrového místa jsou 49°5'46,741" N a 16°23'20,336" E. Vzorek zeolitového tufu z Nižného Hrabovce mně poskytla firma Zeocem a.s., a to vzorek v množství 10 kg o

granulometrii 0,5-0,6 mm. Vzorek illitu mně poskytnul vedoucí práce. Zhotovil jsem 9 leštěných výbrusů. Výbrusy jsem studoval v procházejícím světle v mikroskopu Olympus. Fotografie výbrusů byly pořízeny pomocí mikrofotografického digitálního fotoaparátu Olympus. Následně byly také vybrané výbrusy podrobeny EDX analýze.

### **8.1 Mechanická úprava hornin a zpracování vzorků**

Horniny byly drceny v laboratorním čelistovém drtiči BCD 2 Brio Hranice. Na přístroji je možnost nastavit požadovanou frakci v rozmezí 1-7 mm. Zvolená frakce byla 4mm. Následné mletí hornin bylo prováděno ve vibračním planetovém mlýně VM 4. Při mletí surovin byl do misky vibračního mlýna vkládán vždy stejný objem suroviny. Doba mletí jednotlivých typů hornin se lišila podle jejich tvrdosti, uvedeno v tab. 8 v kapitole 10. Vzorek illitu již mlet nebyl, byl pouze síťován. Pro zjištění granulometrického složení byly tyto namleté horniny rozděleny síťovacím strojem od firmy Fritsch Analysett A-3 Spartan na jednotlivé frakce. Frakce pod 250  $\mu\text{m}$  byla pro zpřesnění výsledků analyzována pomocí laserové granulometrie (laserový granulometr Cilas 920 Liquid - Výzkumný ústav stavebních hmot v Brně). Na laserovou granulometrii byly předány nekalcinované vzorky a také vzorky, u kterých byla zvolena teplota kalcinace 600 nebo 700 °C. U vzorků kalcinovaných na 200 a 450 °C nebyla laserové granulometrie prováděna. Ztráta žíháním a kalcinace vzorků byla provedena v laboratorní muflové peci LM 312 od firmy VEB Elektro Bad Franken-Husen. V této peci byly jednotlivé namleté vzorky kalcinované při různých teplotách. Kalcinační teploty jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tab. 9 v kapitole 10. Stanoven byl i úbytek hmotnosti při dané teplotě, ten byl porovnán s úbytkem hmotnosti při termické analýze, uvedeno v tab. 9 v kapitole 10. Vzorky před přípravou geopolymerní směsi byly kalcinované po dobu 6 hodin, vkládány byly do pece předem vyhřáté na danou teplotu. K tuhnutí namíchaných směsí za zvýšené teploty byla použita elektricky vytápěná teplotní skříň Venticell 111. Na obr. 13 je znázornění přípravy vzorků a následného zpracování pro výrobu geopolymérů.





Obr. 13 – Schéma přípravy vzorků a následného zpracování pro výrobu geopolymerní

## 8.2 Vlastní příprava jednotlivých vzorků

Vlastní příprava vzorku spočívala ve smíchání aktivátoru, rozemleté suroviny, plastifikátoru, pokud byl použit, případně i strusky ve stanovených poměrech. Množství jednotlivých komponent, potřebných pro vznik geopolymerní bylo navážno na laboratorních vahách. Hmotnostní poměry jednotlivých komponent byly upraveny částečně na základě studia literatury a částečně odvozeny z chování dané směsi při jejím míchání. Vlastní míchání směsi probíhalo u malých objemů směsi ručně, u větších objemů v hnětači. Většina směsí netuhla v celém svém objemu, z tohoto důvodu byla většina vzorků po promíchání směsi vložena do plastových dóz a během tuhnutí otáčena, aby se zajistil rovnoměrný odvod vlhkosti. Z tohoto důvodu pro lepší manipulaci se vzorkem, byly u některých těchto vzorků využity uzavíratelné

plastové vzorkovnice (dózy), místo forem s trámečky. Pro tuhnutí směsí byly využity 2 různé rozměrově odlišné vzorkovnice. Při zkušebním ověřování tuhnutí byly využity plastové vzorkovnice menších rozměrů o objemu 30 ml. Po ověření tuhnutí byly směsi míchány do větších vzorkovnic o objemu 80 ml. Práškové draselné vodní sklo bylo rozpouštěno v destilované vodě. Suspenze tohoto vodního skla byla vložena do kádinky a následně do ultrazvukové čističky Kraintek K-3L. Pro lepší rozpuštění suspenze byla ultrazvuková čistička naplněna ohřátou vodou. Draselné vodní sklo bylo rozpouštěno v destilované vodě v poměru 60:40. Pro přípravu vodného NaOH byl použit sypký 98% technický NaOH, který byl rozpouštěn za stálého míchání v destilované vodě. Nejprve bylo použito 5 M roztoku a později 7 M roztoku NaOH. Suroviny byly váženy v určitých poměrech. Nejprve byla navážena základní surovina (hornina, minerál), do ní byla případně přidána struska. Suchá směs se důkladně promíchala. Takto promíchaná směs se pomalu přidávala do naváženého množství aktivátoru. V tomto stádiu přípravy bylo důležité, aby byla tato směs opět dokonale promíchána, aby zde nebyla nerozmíchaná sušina vzorku. Ke směsím, které byly hůře zpracovatelné, a projevovala se u nich schopnost rychlého tuhnutí, byly přidány superplastifikátory (SP). Pro účely této práce byly použity dva typy SP, tekuté Glenium ACE 442 a práškový Peramin 149S. Postup zpracování SP spočíval v navážení jeho zvoleného množství, které bylo přidáno do naváženého množství vodního skla. V případě práškového SP bylo navážené množství rozmícháno v suché směsi. Následně byly směsi míchány v elektrickém hnětači po dobu 5 minut. Takto připravená směs byla vložena do předem připravené vzorkovnice, nebo formy s trámečky. Ty byly z důvodu snazšího odformování vymazány olejem. Takto připravené směsi byly následně vloženy na vibrační vysokofrekvenční stolek VSB-40 REM od firmy Brio Hranice (obr. 14). Při vibrování směsí byla nastavena frekvence na 65 KHz po dobu 5 minut. Kovová forma je na tento přístroj přichycena magnetickým upínáním. Plastové vzorkovnice byly z tohoto důvodu upraveny nalepením oválného magnetického plechu, který zaručoval pevné magnetické uchycení na stroji (obr. 15). Vibrování směsí bylo použito, aby se snížilo množství vzduchových bublin a tím zajistilo zvýšení výsledné pevnosti utuhnutých vzorků. U vzorků byla následně sledována a zaznamenávána doba tuhnutí. Sledováno bylo také, zda vzorky tuhnou již při pokojové teplotě. A to z toho důvodů, aby došlo ke snížení nákladů na výsledný geopolymer. Některé tuhnoucí vzorky byly vystaveny vyšším teplotám, k tomu sloužila elektricky vytápěná teplotní skříň Venticell 111. Vzorky zde zrály za přítomnosti vzduchu po dobu, která je u daných vzorků uvedena v kapitole 11. Směsi bentonitu vykazovaly dobrou schopnost tuhnutí a byly hned po namíchání vloženy buď do uzavíratelných PE sáčků v případě kovové formy, nebo byly

uzavřeny v plastové vzorkovnici až do doby, než byla provedena pevnostní zkouška. Zrály tedy bez přístupu vzduchu. Ostatní vzorky nebyly vkládány do uzavřených PE sáčků ihned (případně uzavřeny ve vzorkovnici), ale až po vyndání z teplotní skříně.



Obr. 14 – Vibrační stolek VSB-40 REM



Obr. 15 – Forma na trámečky a upravené vzorkovnice

### 8.3 Měření pevností

Měření pevností vzorků bylo prováděno po 28 a u některých vzorků po 100 denním zrání. Měření pevností probíhalo na lisu Seidner From + Test ve Výzkumném ústavu stavebních hmot v Brně. Pro stanovení pevnosti musí mít vzorek hmoty snadno definovatelný tvar a dvě pokud možno stejně velké paralelní plochy o známé velikosti. Z tohoto důvodu byly použity buď obdélníkové formy - trámečky o čtvercovém průřezu 20 x 20 mm a délce 100 mm, nebo plastové vzorkovnice. V tomto případě byl tvar vzorku ke změření upraven seříznutím a zabroušením na 2 rovnoběžné plochy. Na tomto lisu byla měřena pevnost v tlaku a to tím způsobem, že měřený vzorek byl položen na spodní nepohyblivou část lisu. Kdy proti této nepohyblivé ploše tlačil pohyblivý píst. Píst tlačil na vzorek tak dlouho, dokud nedošlo k prasknutí či rozlomení zkušebního tělesa. Výsledná hodnota mezní síly byla na přístroji zobrazena v kN. Tyto hodnoty byly přepočítány na hodnoty pevnosti v tlaku v MPa na základě velikosti plochy, na kterou bylo působeno. Pevnostní zkouška v tlaku za ohybu nebyla prováděna. Nepředpokládá se, že by tyto hmoty byly používány k výrobě nosných konstrukcí, které by musely odolávat tlaku v ohybu.

### 8.4 Stanovení vyluhovatelného množství solí

U vybraných vzorků bylo provedeno stanovení množství vyluhovatelných solí odparem. Zpracování vzorku před výluhem bylo následující: Utužený vzorek byl nadrcen na velikost

úlomků pod 1 cm. Následně byl vzorek vložen do nádoby a byla přidána destilovaná voda v poměru 1:10. Nádoba byla vložena do přístroje Heidolph Reax 2 a třepána po dobu 24 hodin. Po uplynutí této doby byl výluh přefiltrován. Bylo změřeno pH jednotlivých výluhů. Následně byly přefiltrované výluhy nality do kádinky o objemu 100 ml. Kádinka s tímto výluhem byla zahřívána nad plamenem do úplného odpaření tekutiny. Odparek byl zvážen a množství solí bylo přepočteno na jednotkovou hmotnost geopolymery; výsledky jsou uvedeny v tab. 33 v kapitole 12. U výluhů z geopolymery z těšínitu 700 a těšínitu 700 s přidavkem strusky (vybraných na základě toho, že dosahovaly dobrých vyrovnaných pevností) byla část výluhu předána na analýzu metodou ICP-MS na katedře analytické chemie PŘF UP (analytik M. Jarošová).

### **8.5 RTG a XRF analýza**

Zhomogenizované a vykvartované vzorky základních surovin byly pro účely chemické rentgen fluorescenční analýzy (XRF) a RTG-difrakční analýzy (XRD) natřeny na analytickou jemnost. Ze vzorků, smíchaných s 15 % parafinového pojiva byly vylisovány tablety. XRF analýzy byly provedeny na přístroji XRF S4 Pioneer v Regionálním centru pokročilých materiálů a technologií v Olomouci (analytik J. Filip). Následně pro zpřesnění těchto analýz byla stanovena ztráta žiháním. Žihání bylo provedeno v laboratorní muflové peci LM 312 od firmy VEB Elektro Bad Franken-Husen při teplotě 1050 °C po dobu 1 hodiny; ztráta žiháním byla zjišťována vážením vzorku před a po žiháním. RTG difrakční analýza byla prováděna na přístroji D8 Advance (Bruker) ve Výzkumném ústavu stavebních hmot v Brně s Cu anodou ( $\lambda_{K\alpha}=1,54184 \text{ \AA}$ ) a variabilními divergenčními clonami při  $\Theta$ - $\Theta$  reflexní Bragg-Brentano parafokusační geometrii. K vyhodnocení byly použity programy DIFFRAC plus EVA a DIFFRAC plus TOPAS. RTG difrakční analýze byly podrobeny jednak samotné základní komponenty (horniny a struska), jednak z nich alkalickou aktivací připravené hmoty (geopolymery). V grafech zobrazujících RTG-difrakční záznamy v kapitolách 10 a 13 je na ose x hodnota mezirovinné vzdálenosti  $d$  vyjádřena v  $\text{\AA}$ , na ose y je intenzita. V kapitole 9.2 je na ose x v difraktogramu strusky velikost úhlu  $2\Theta$  a na ose y intenzita. Porovnání změn ve fázovém složení v důsledku kalcinace nebo alkalické aktivace jsem prováděl v programu WinXPow (Stoe).

### **8.6 Elektronová mikroskopie a mikroanalýza**

Tři leštěné výbrusy hornin a vybrané vzorky geopolymerů, byly podrobeny zkoumání na elektronovém mikroskopu a elektronové mikrosondě. Vzorky geopolymerů byly pro tyto účely upraveny do válcových tablet. Vzorek byl zalit epoxidovým lepidlem Araldite 2020 a následně po řádném vytvrdnutí, byl jeho povrch broušen a leštěn ve firmě URGA v Olomouci (p. Zbirovským). Takto vyhotovené tablety byly napařeny uhlíkem na pracovišti elektronové mikroskopie a mikroanalýzy Masarykovy university v Brně.

### **8.7 Skenovací elektronová mikroskopie**

Vzorky, které dosahovaly dobrých pevnostních parametrů, byly zkoumány na SEM s připojeným ED analyzátozem nebo na elektronové mikrosondě s EDX detektorem ke zjištění vzniku reakčních produktů - zapojení horninových komponent do geopolymerní matrice. Samotné měření bylo provedeno jednak na skenovacím elektronovém mikroskopu Hitachi SU 6600 v Regionálním centru pokročilých materiálů a technologií v Olomouci (analytik O. Tomanec), jednak na elektronové mikrosondě JXA 8600 (Jeol) s EDX analyzátozem Moxtec (analytici P. Sulovský a J. Kapusta). V obou případech bylo použito urychlovací napětí 15 kV. Zatímco ED analýzy na SEM Hitachi bylo možno provádět pouze kvalitativně, na elektronovém mikroanalyzátozu Jeol byly provedeny kvantitativní analýzy s pomocí kalibrací analytických linií na certifikovaných referenčních materiálech ze Smithsonian institute (New York). Ke kalibraci byly použity tyto standardy: SiK $\alpha$ , MgK $\alpha$  - fosterit, FeK $\alpha$  – fayalit, NaK $\alpha$  – albit, AlK $\alpha$ , CaK $\alpha$  – anortit, TiK $\alpha$  – ilmenit. Při EDX analýze natrolitu a analcimu téká ze zeolitů Na a H<sub>2</sub>O, proto není tato analýza u zeolitů přesná. Tyto minerály byly určeny RTG difrakční analýzou.

### **8.8 Termická analýza DSC-TG**

Termická analýza vzorků byla provedena na simultánním termickém analyzátozu Jupiter STA 449 C s připojeným hmotnostním spektrometrem Aëolos QMS 403 v Regionálním centru pokročilých materiálů a technologií v Olomouci (analytik Zdeněk Marušák). Termický analyzátoz umožňuje simultánně měřit tepelný tok vzorkem a změny jeho hmotnosti. Před provedením této analýzy byly vzorky namlety na analytickou jemnost. Při měření těchto vzorků byla zvyšována teplota lineárně s rychlostí 5°C/min. Měření probíhalo od teploty 38°C do 1000 °C. Vzorky se dají měřit jednak v oxidačních podmínkách ve stlačeném vzduchu, jednak v redukčních podmínkách (v argonu). Na záznamech je modrou barvou znázorněna

DSC energetická křivka, zelenou barvou termogravimetrická křivka. Na spodní ose je uvedena teplota v °C. Na levé ose je vyjádřen úbytek v hmotnostních procentech, na pravé ose je znázorněno kolik energie bylo potřeba dodat k udržení stejné teploty vzorku, jakou má inertní standard, zahříváný zároveň se vzorkem. TG hmotnostní křivka postupně klesá, buď plynule, nebo skokem, dochází tedy k postupnému úbytku hmotnosti. Výkyvy na DSC křivce vyjadřují změny, kdy je uvolňována energie (exoefekt) či kolik bylo spotřebováno (endoefekt). Pro měření úbytku hmotnosti je lepší použít měření v redukčních podmínkách.

## 9 Charakteristika použitých surovin

### 9.1 Alkalické aktivátory

V této práci bylo použito více typů alkalických aktivátorů. Použito bylo jednak komerční sodné vodní sklo bez úpravy o silikátovém modulu 1,61, získané z obchodní sítě. Jeho parametry jsou uvedeny v tabulce 1. Jako další bylo použito také sodné vodní sklo, které bylo upraveno přidávkem NaOH na silikátový modul 1,11 (tab. 2). Toto vodní sklo poskytl VUSTAH. Dalším typem vodního skla, které bylo v práci použito, je draselné vodní sklo. To bylo také dodáno také VUSTH Brno a to v práškové podobě. Postup rozpouštění je uveden v předešlé kapitole 8.2. V tabulce 3 je chemické složení tohoto vodního skla, silikátový modul má hodnotu 1,61. Dalším typem aktivátoru byl vodný roztok NaOH. Pro přípravu tohoto roztoku byl použit sypký 98% technický NaOH, který byl rozpouštěn v destilované vodě, bylo použito 5 M roztoku a později 7 M roztoku NaOH.

Složka	Hmotnostní %	Přepočteno na 1 atom Si		Hustota (g/cm <sup>3</sup> )
		Si		
SiO <sub>2</sub>	26,5	Si	1	1,34
Na <sub>2</sub> O	8,5	Na	0,62	

Tab. 1 - Chemická analýza sodného skla bez úpravy

Složka	Hmotnostní %	Přepočteno na 1 atom Si	
SiO <sub>2</sub>	26,81	Si	1
Na <sub>2</sub> O	10,96	Na	0,79
K <sub>2</sub> O	2,31	K	0,11
Sušina	42,45	H	14,32
Vlhkost	57,55	∑oxidů	9,61

$\Sigma$ kationtů	16,22
-------------------	-------

Tab. 2 - Chemická analýza sodného skla s přidavkem NaOH

Složka	Hmotnostní %	1 atom Si	
SiO <sub>2</sub>	58,5	Si	1
K <sub>2</sub> O	28,5	K	0,62
Ztráta žiháním 700 °C	≤15		

Tab. 3 - Chemická analýza draselného skla

## 9.2 Struska

K horninovým směsím byla přimíchávána jemně mletá vysokopecní struska Štramberk SMŠ 420, tj. struska namletá na měrný povrch 420 m<sup>2</sup>/kg. Aktivaci této strusky je možno provádět portlandským cementem, vápnem, sádrou a roztoky alkalických sloučenin, podle účelu využití. V tabulce 4 je uvedeno chemické složení této strusky; nejvíce zastoupenými oxidy jsou SiO<sub>2</sub> a CaO, v menším množství pak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jež jsou základem geopolymerní struktury. Podle poměru (CaO + MgO) : (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ SiO<sub>2</sub>) = 1,1 jde o strusku bazickou. Jak již bylo uvedeno v rešeršní části práce v kapitole 4.2, vyšší obsah CaO snižuje porozitu a tím posiluje geopolymer tvorbou amorfni struktury Ca - Si - Al gelu. Přidáním strusky do geopolymerní matrice dochází ke zkracování doby tuhnutí směsi, což se potvrdilo i v mých experimentech. V tabulce 5 je granulometrická charakteristika mleté strusky. Rentgenografický záznam ukazuje, že kromě její hlavní složky – skla – jsou přítomny i krystalické fáze - ákermanit Ca<sub>2</sub>Mg(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) a menší množství merwinitu Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, křemene a kalcitu (obr. 16). Přítomnost amorfni sklovité fáze se projevuje zvýšením pozadí v oblasti 26 – 35° 2 $\theta$ .

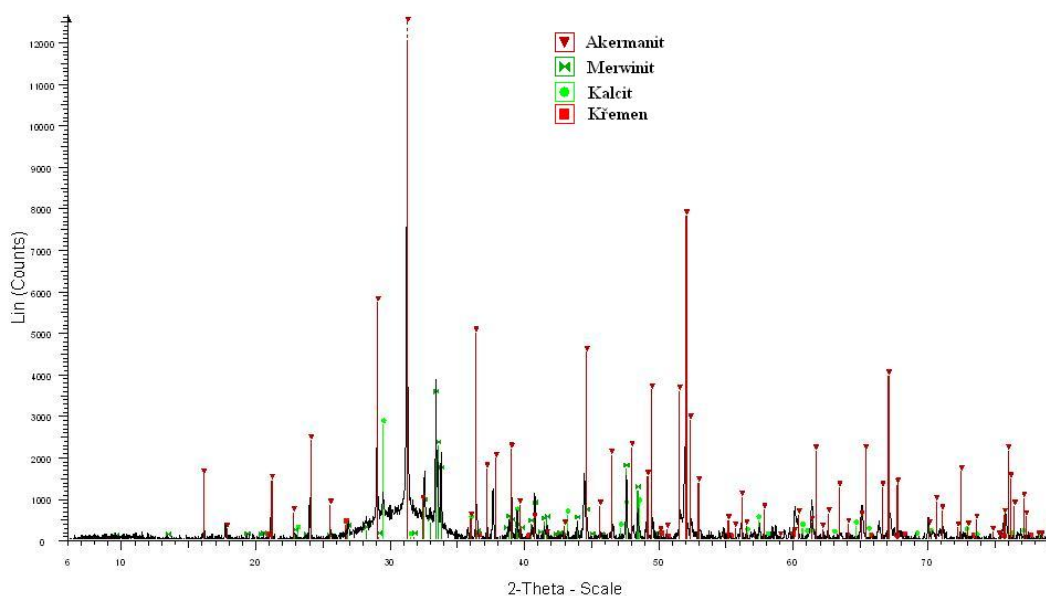
Obsah složky	Hmotnostní procenta
SiO <sub>2</sub>	37,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30
MnO	0,45
MgO	13,66
CaO	36,81

Na <sub>2</sub> O	0,41
K <sub>2</sub> O	0,48
Cl <sup>-</sup>	0,02
Celkem	97,81

Tab. 4 - Chemické složení vysokopecní strusky Štramberk 420  
(stanoveno silikátovou analýzou v laboratořích VUSTH)

Zrnitost v $\mu\text{m}$ (zbytek na síť)	Hmotnostní %
200	0,30
125	0,30
90	1,00
63	3,90
40	52,50
Propad	42,00
Celkem	100,00

Tab. 5 - Granulometrické rozdělení strusky Štramberk 420  
(údaje dodal VUSTH)



Obr. 16 - Difraktogram strusky ze Štramberku



### 9.3 Superplastifikátory (SP)

V rámci práce byly použity dva typy SP, jednalo se o tekuté Glenium ACE 442 a práškový SP Peramin 149 S. Oba tyto SP jsou na bázi polykarboxylátů etheru ([www.basf-cc.cz](http://www.basf-cc.cz)). Glenium má mléčné až nažloutlé zbarvení, doporučené dávkování je v rozmezí 0,6 – 1 % na hmotnost cementu. V rámci této práce bylo použito na hmotnost rozemleté směsi (hornina, případně struska). Výrobce udává, že dávkování se liší v závislosti na technologii výroby, nebo požadované zpracovatelnosti ([www.basf-cc.cz](http://www.basf-cc.cz)). Technické parametry tohoto SP jsou uvedeny v tab. 6.

objemová hmotnost (+20 °C)	1,02 – 1,06 g/ml
obsah chloridů	≤ 0,1 hmot. %
obsah alkálií (Na <sub>2</sub> O ekv.)	≤ 2,5 hmot %

Tab. 6 – Technické parametry GLE ACE 442 (převzato z WWW:< [www.basf-cc.cz](http://www.basf-cc.cz)>).

Dávkování druhého SP Peraminu, je v rozmezí 0,05-1% z hmotnosti pojiva ([www.peramin.com](http://www.peramin.com)). Technické parametry Peraminu jsou uvedeny v tab. 7.

obsah chloridů	< 0,05 %
obsah alkálií (Na <sub>2</sub> O ekv.)	< 5 %
granulometrie částic > 500 μm	≤ 0,2 %
pH 5 % roztoku	5-6

Tab. 7 – Technické parametry Peramin 149S (převzato z WWW:<[www.peramin.com](http://www.peramin.com)>).

Plastifikátory byly použity u těch směsí, kde byla horší zpracovatelnost a kde docházelo k předčasnému tvrdnutí, a to zejména u rychle tuhoucích směsí bentonitu. Dávkování plastifikátoru GLE ACE 442 bylo v množství 1-2 % na hmotnost bentonitu. Práškový plastifikátor Peramin 149S byl přidáván v množství 0,5-1 % na hmotnost bentonitu. Uvedeno v tabulce 30 v kapitole 11.2.1.

## 10 Blíže charakteristika hlavních základních surovin

V této kapitole jsou blíže popsány suroviny, které byly použity jako hlavní součást míchaných směsí. Je zde uvedena stručná mikroskopická charakteristika těchto materiálů. Doplněná o

jejich EDX analýzy U jednotlivých materiálů (horniny, minerál) je uvedeno jejich chemické složení stanovené metodu WD-XRF. V tabulkách je dále u jednotlivých materiálů uvedeno procentuální zastoupení jednotlivých zrnitostních frakcí, zjištěné síťováním. Frakce pod 250  $\mu\text{m}$  byla pro zpřesnění výsledků analyzována pomocí laserové granulometrie, popsané v kapitole 8.1. V této kapitole jsou také porovnány změny ve fázovém složení v důsledku klacínace nebo alkalické aktivace, které byly zjišťovány v programu WinXpov (Stoe). V tabulkách je pak zaznamenáno RTG-difrakční stanovení hlavních minerálních fází těchto materiálů. V grafickém záznamu jsou porovnány difrakční linie vybraných vzorků základních surovin (minerálu, horniny) a z nich připravených geopolymerů. Pro experimenty s alkalickou aktivací, bylo na vybraných lokalitách (Mariánská hora, Kubošův lom) odebráno více vzorků z různých míst. Tyto vzorky byly zkoumány pomocí RTG difrakce, přičemž byl stanoven relativní obsah zeolitů v dotyčných horninách (fonolit, rohovec, těšínit). Na základě výsledků RTG difrakce byly pro další experimenty vybrány ty vzorky, v nichž byl obsah zeolitů nejvyšší. Dále je zde také popsáno jejich chování při zahřívání při termické analýze.

V tabulce 8 je uvedena doba mletí jednotlivých surovin. Při mletí surovin byl do misky vibračního mlýna vkládán vždy stejný objem suroviny. K tomuto byla využita plastová vzorkovnice o objemu 80 ml. Doba mletí jednotlivých surovin se lišila podle jejich tvrdosti. Výchozí hlavní suroviny byly kalcinovány v laboratorní muflové peci. V této peci byly jednotlivé namleté suroviny vystaveny různým teplotám. Stanoven byl úbytek hmotnosti při dané teplotě (vzorky byly vystaveny daným teplotám po dobu 6 hodin v laboratorní muflové peci) ten byl porovnán s úbytkem hmotnosti při termické analýze pomocí simultánního TG/DSC kalorimetru (Tab. 9).

Surovina	Bentonit	Zeolitový tuf	Rohovec	Fonolit	Těšínit
Doba mletí v sekundách	50	50	80	80	80

Tab. 8 - Doba mletí jednotlivých hornin závislá na tvrdosti horniny

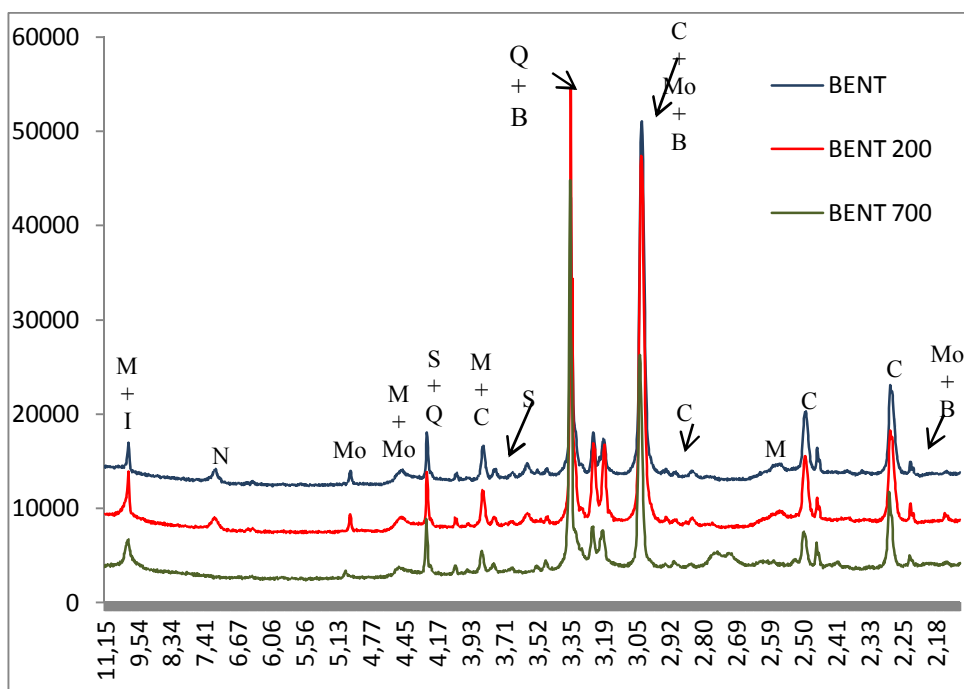
Složka (°C)	Ztráta žiháním (hm. %)	Hmotnostní úbytek na DSC (hm. %)
bentonit 200	1,44	0,91
bentonit 450	3,16	2,02
bentonit 700	8,47	7,57
fonolit 200	0,46	1,08
fonolit 450	3,16	3,04



- (++) fáze přítomna ve větším množství
- (+) fáze přítomna v malém množství

Minerál	Množství
kalcit	+++
montmorillonit	+++
beidellit	+++
křemen	++
nontronit	++
muskovit	+
sanidin	+

Tab. 10 - Přibližné zastoupení jednotlivých minerálních fází v bentonitu. Je nutno poznamenat, že beidellit se od montmorillonitu dá odlišit jen speciální technikou - sycením v roztoku Li solí a glycerolem, na normálním záznamu nelze.

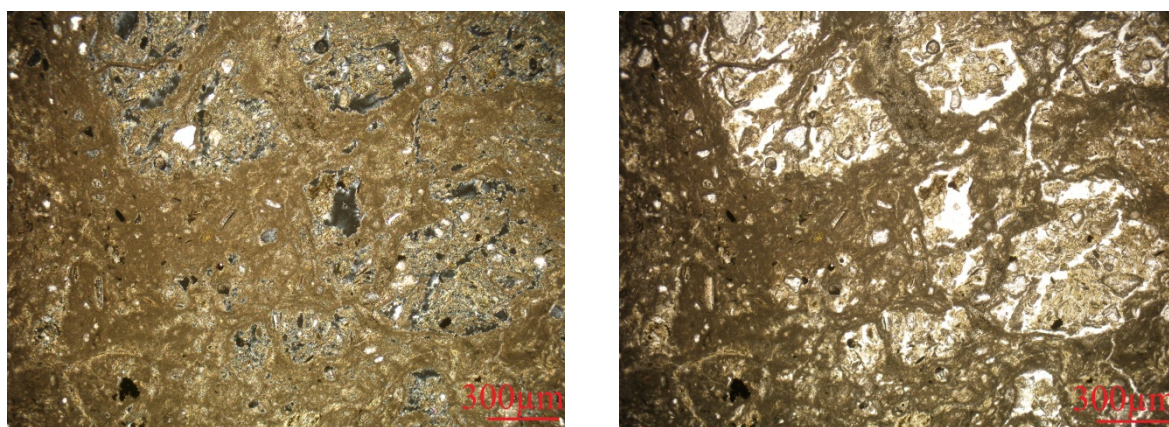


Obr. 17 - RTG difrakční záznamy vzorků bentonitu, M-muskovit, N-nontronit, B-beidellit, C-kalcit, Mo-montmorillonit, I-illit, Q-křemen, S-sanidin.

### 10.1.2 Makroskopický a mikroskopický popis

Jedná se o velmi jemnozrnnou horninu, proměnlivého zbarvení. Hornina je bílo šedá, místy se střídá zelenavě šedé zbarvení. Bentonit má lasturnatý lom. Na lokalitě byl patrný přechod do

jemnozrnného tufitu. Hlavní složkou horniny je kalcit, ten tvoří asi 40 % výbrusu. Ve výbrusu se objevují mikritová a sparitová zrna kalcitu, která jsou většinou nepravidelná či oválná. Zrna kalcitu jsou bez lamelování. Dále je hlavní složkou horniny jílová matrice ta se skládá z montmorillonitu a beidellitu, jak bylo určeno RTG difrakcí. Matrice je ve vzorku zastoupena asi v polovičním množství ku kalcitu. Dále se vyskytují zrna křemene nepravidelného omezení, z nichž některá undulózně zháší, některá mají hrubší povrch. Ve vzorku se ve vedlejším množství vyskytují xenomorfně až hypautomorfně omezená zrna perthitického draselného živce. V menším počtu se objevují drobná zrnka plagioklasů. Zrna bývají polysynteticky zdvojitělá s nestejně širokými lamelami. Živce jsou součástí hmoty, ze které byly přeměněny jílové minerály. Ve výbrusu se objevují místy šupinky muskovitu. Ojediněle se ve vzorku vyskytuje chloritizovaný biotit, tvořící hypautomorfně omezené lišty s dobře patrnými štěpnými trhlinami. Dále jsou zde přítomny limonitizované opakní minerály s oranžovými povlaky s nepravidelným omezením. Drobná zrna zirkonu bývají hypautomorfně omezená, nebo zaoblená. Obr. 18 dokumentuje jemnozrnou strukturu vápenatého jílovce. Černá zrna jsou opakní minerály. Tmavší partie představují dutiny vzniklé při broušení. Hnědou barvu představuje jílová matrice. Patrná jsou i mikritová a sparitová zrna kalcitu.



Obr. 18 – Jemnozrnná struktura bentonitu (vlevo XPL, vpravo PPL)

### ***10.1.3 Chemické složení a granulometrie***

V tabulce 11 je uvedeno chemické složení bentonitu. Bentonit má zvýšené množství CaO, které bude mít vliv na konečnou pevnost. Chemické složení mnou odebraného vzorku v roce 2011 se značně liší od chemického složení podle Pechara (2010), a to zejména vyšším obsahem CaO a nižším obsahem SiO<sub>2</sub>. (srv. tab. 11 a chemické složení uvedeno v kapitole 7.4). Vysoká ztráta žíháním ukazuje na velký podíl kalcitu. V tabulce 12 je uvedeno

granulometrické zastoupení namletých vzorků bentonitu. Ztráta na sítích se pohybovala v rozmezí 0,85 – 1,05 %, tato ztráta byla rovnoměrně rozpočítána mezi jednotlivé frakce.

Obsah složky	Hmotnostní procento
SiO <sub>2</sub>	29,77
TiO <sub>2</sub>	0,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,68
MnO	0,71
MgO	1,80
CaO	23,68
Na <sub>2</sub> O	0,31
K <sub>2</sub> O	1,77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22
BaO	0,05
ZrO <sub>2</sub>	0,03
SO <sub>3</sub>	0,02
Ztr. žháním	25,00
Celkem	97,95

Tab. 11 - Chemická analýza bentonitu metodou WD-XRF

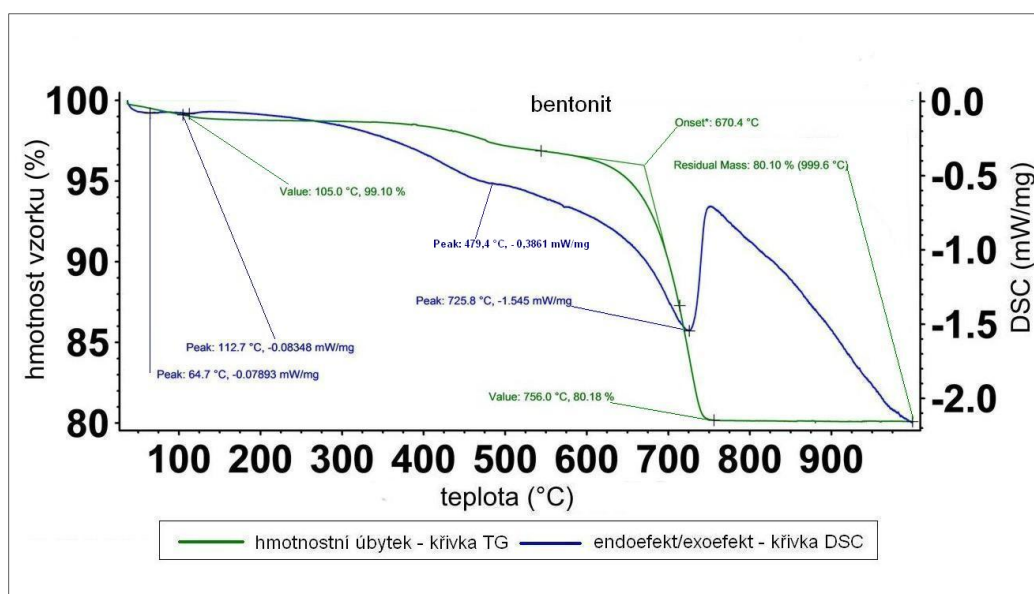
Zrnitostní třída (μm)	Bentonit	Bentonit 700
	Hmotnostní %	Hmotnostní %
> 1000	0,30	-
1000 – 500	0,49	1,30
500 – 250	6,16	10,50
250 – 125	-	0,97
125 – 63	0,10	1,19
63 – 32	5,78	16,38
< 32	87,16	69,66

Tab. 12 - Granulometrie pomletých vzorků bentonitu

#### 10.1.4 Termická analýza

Do 200 °C se uvolňuje menší množství vody, jedná se o dva endoeffekty na DSC křivce, při 400 – 550 °C dochází k odchodu vody (pík na DSC křivce u teploty 497 °C). Poté následuje možný rozklad struktury bentonitu. Jelikož se jedná o symetrický pík, lze jej interpretovat jako rekombinaci OH skupiny do vody (voda uvolněná z pórů by měla pozvolný pík). Pokud by se jednalo pouze o sorbovanou vodu, docházelo by k jejímu odchodu při nižších teplotách. K DSC připojený hmotnostní spektrometr ukazuje uvolnění velkého množství CO<sub>2</sub> v rozmezí 700 – 800 °C. S rozkladem kalcitu a uvolněním CO<sub>2</sub> je spojen největší hmotnostní úbytek, a

to v teplotním intervalu 700 – 750 °C. Reakce je ukončena při 750 °C, nad tuto teplotu už je hmotnostní úbytek jen nepatrný. Celkový úbytek hmotnosti při zahřívání v intervalu 25 – 1000 °C je podle TG křivky 19,9 hm. %, což je o něco nižší hodnota, než mnou stanovených 25 %. Váhový úbytek mezi počátkem rozkladu kalcitu (~480 °C) a jeho ukončením (~750 °C) činí 17,0 hm. %, což by odpovídalo 38,7 hm. % kalcitu (obr. 19).



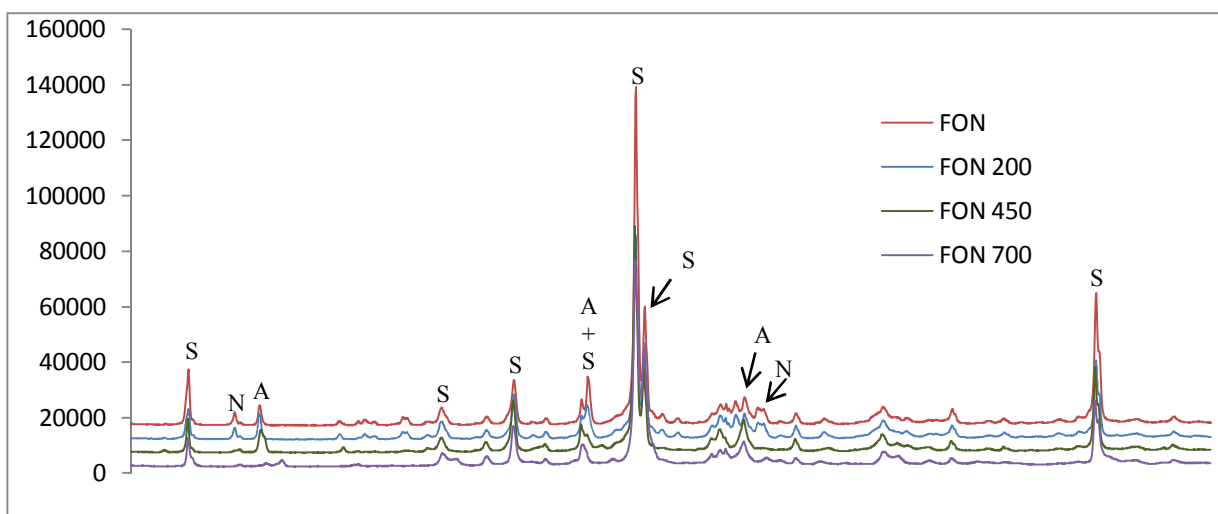
Obr. 19 – Grafický záznam termické analýzy bentonitu (atmosféra argon)

## 10.2 Charakteristika fonolitu

### 10.2.1 Fázové složení

Podle semikvantitativního určení poměrného zastoupení rtg-difrakční metodou RIR pomocí programu WinXPow (Stoe) jsem určil toto pořadí zastoupení hlavních minerálů: sanidin/anortoklas >> analcim > natrolit >> augit. To souhlasí i se zastoupením, získaným přepočtem celkové chemické analýzy (WD-XRF, tab. 14) pomocí programu MODAN (Paktunc, 2001). Podle něho je nejvíce zastoupen sanidin (45 %), dále analcim (35 %), natrolit (8 %) a diopsid (7 %), na ostatní minerály připadá 5 %. Fonolit byl kalcinován při těchto teplotách: 200, 450, 700 °C. Ze srovnání rtg-difrakčních záznamů kalcinovaných vzorků fonolitu s nekalcinovaným vyplývá (obr. 20), že natrolit při 450 °C mizí. Při 700 °C je pík natrolitu vyhlazený. Může souviset s rekrystalizací natrolitu. Podle Apte a Phadke (1996) dochází již mezi 400-560 °C k dehydrataci a strukturálním změnám-transformace v metanattrolit. Pík analcimu při 450 °C je téměř shodný jako předchozí píky u slaběji

kalcinovaných vzorků. Na záznamu po kalcinaci při 700 °C už chybí i intenzivnější pík analcimu.



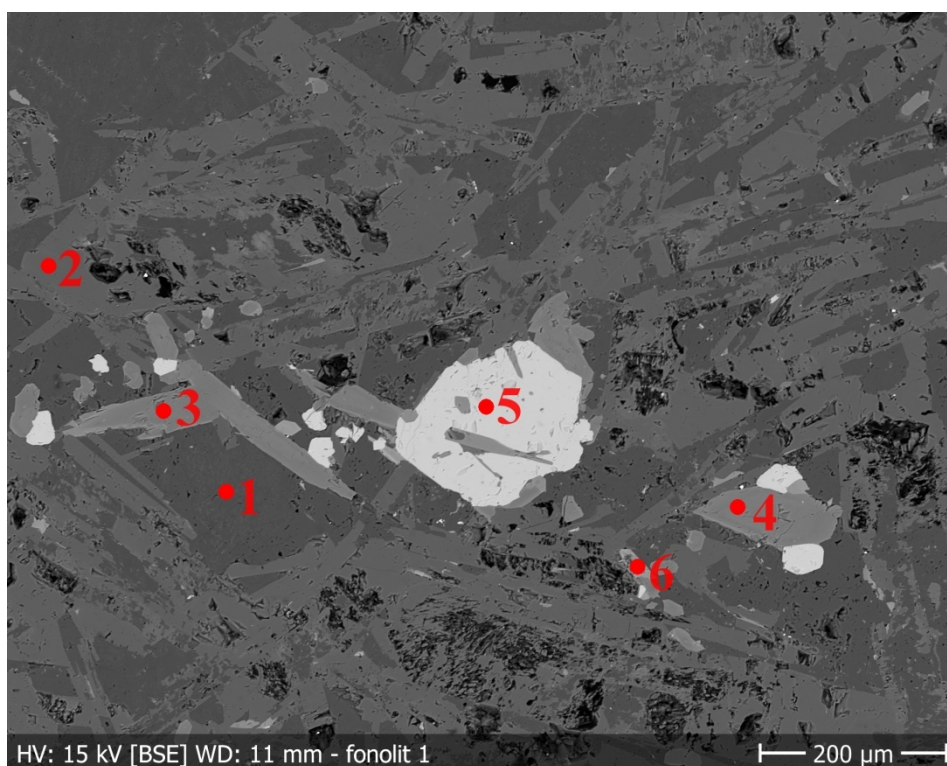
Obr. 20 - RTG difrakční záznamy vzorků fonolitu, S – sanidin, N – natrolit, A - analcim

### 10.2.2 Makroskopický a mikroskopický popis

Jedná se o horninu šedé barvy, pozorovatelné jsou černé vyrostlice pyroxenů. Struktura horniny je porfýrická, s trachytickou stavbou základní hmoty. Textura horniny je miarolitická, kdy dutiny bývají vyplněny krystaly natrolitu a kalcitu. Vyrostlice jsou tvořeny pyroxenem, alkalickým živcem, natrolitem, plagioklasem. Základní hmota je tvořena alkalickým živcem, plagioklasem, natrolitem, pyroxenem, opakními minerály, analcimem, kalcitem, titanitem. Největší zastoupení má alkalický živec, vytváří tenké tabulky až lišty. Tvoří asi polovinu plochy výbrusu. Jeho vyrostlice bývají proudovitě obtékány jedinci základní hmoty. Podle EDX analýzy (Tab. 13) jde o anortoklas s přibližně stejným zastoupením K a Na. Plagioklas se zde vyskytuje akcesoricky, vyrostlice vytváří lišty, tabulky. Charakteristická je jeho přeměna v natrolit a analcim. Přeměněny se projevují u okrajů zrn a podél štěpných trhlin. Lamely jsou většinou průběžné, někdy vyklíňující uprostřed zrna. Další podstatnou složkou výbrusu tvoří analcim. Ten je čirý, má nižší světelný lom než natrolit. Z vedlejších minerálů je zastoupen natrolit. Od živce se liší hnědorůžovým zakalením, podélnou vláknitostí, má vyšší interferenční barvu a zháší přímo. U některých agregátů se projevvalo postupné vějířovité zhášení a vytváří pseudomorfózy po sodalitu. Dalším vedlejším minerálem je pyroxen, jehož automorfně omezené vyrostlice tvoří sloupečky. Je zřetelně pleochroický v odstínech zelené až zelenožluté. Podle RTG difrakčního záznamu se jedná o augit. Menší vyrostlice mají tendenci se shlukovat. Postupně přechází k jedincům základní hmoty.



V malém množství je zastoupen sodalit, ten bývá také postižen přeměnami. Od natrolitu se liší optickou izotropií a menší vláknitostí. Akcesoricky jsou zastoupeny opakní minerály, ty tvoří drobná izometrická zrnka, nebo shluky, které jsou součástí základní hmoty. Titanit vytváří protáhlé klínovité tabulky, bývá roztroušen uvnitř živců a v místech silnější natrolitizace, nebo se vykytuje společně s opakními minerály. Kalcit je nejmladším hydrotermálním minerálem, vytváří menší klence s výraznějšími štěpnými trhlinami, nachází se obvykle spolu s natrolitem a analcimem. Obr. 21 dokumentuje strukturu fonolitu zobrazenou ve zpětně odražených elektronech, jednotlivá čísla odpovídají analýzám v tab. 13.



Obr. 21 – Minerální zastoupení fonolitu. Obrázek v BSE, jednotlivá čísla odpovídají analýzám v tab. 13 (analýza č. 7 byla provedena v jiném místě výbrusu)

minerál	natrolit	anortoklas	diopsid	diopsid	ulvöspinel	titanit	sanidin
<b>bod</b>	1	2	3	4	5	6	7
<b>SiO<sub>2</sub></b>	48,38	65,77	51,1	50,13	-	29,17	64,61
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	-	0,71	0,74	10,86	32,76	-
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	28,97	19,96	2,4	3,55	1,45	1,55	19,51
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	-	-	-	-	85,42	-	-
<b>FeO</b>	-	-	9,08	10,02	-	2,12	-

<b>MnO</b>	-	-	0,64	0,5	3,31	-	-
<b>MgO</b>	-	-	12,05	11,46	0,68	0,23	-
<b>CaO</b>	2,74	0,49	22,83	22,18	-	26,01	-
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-	8,71		-	-	-	13,18
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	5,73	4,67	1,12	1,23	-	-	0,29
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	-	-	-	-	-	3,13	-
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-	-	-	-	-	1,03	-
<b>∑ oxidů</b>	85,82	99,59	99,93	99,81	101,72	96,04	97,58
<b>Si<sup>4+</sup></b>	3,09	2,97	1,93	1,90	-	1,00	3,00
<b>Ti<sup>4+</sup></b>	-	-	0,02	0,02	0,29	0,85	-
<b>Al<sup>3+</sup></b>	2,18	1,06	0,11	0,16	0,06	0,06	1,07
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	-	-	-	-	2,39	-	-
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	-	-	0,29	0,32	-	0,06	-
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	-	-	0,02	0,02	0,1	-	-
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	-	-	0,68	0,65	0,04	0,01	-
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	0,19	0,02	0,92	0,90	-	0,96	-
<b>K<sup>+</sup></b>	-	0,5		-	-	-	0,78
<b>Na<sup>+</sup></b>	0,71	0,41	0,08	0,09	-	-	0,03
<b>Zr<sup>4+</sup></b>	-	-	-	-	-	0,05	-
<b>Nb<sup>5+</sup></b>	-	-	-	-	-	0,03	-
<b>∑ kat.</b>	6,17	4,96	4,04	4,05	2,88	3,02	4,87
<b>∑ O</b>	10	8	6	6	4	5	8

Tab. 13 - Výsledky EDX analýz vybraných fází fonolitu

**Pozn:** Alkalický živec: anortoklas - An: 2,54, Ab: 43,76, Or: 53,7. V sanidinu převažuje K-složka, albitové je jen 3%. Diopsid obsahuje v průměru 46,2 % wollastonitové, 33,6 % enstatitové, 15,8% ferosilitové a 4,4% acmitové složky.

### 10.2.3 Chemické složení a granulometrie

Chemickou analýzou bylo zjištěno, že fonolit obsahuje 55,53 % SiO<sub>2</sub> a 19,56 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jak je uvedeno v tabulce 14. V tabulce 15 je uvedeno granulometrické zastoupení namletých vzorků. Ztráta na sítích se pohybovala v rozmezí 1,6-1,8 %.

Obsah složky	Hmotnostní procento
SiO <sub>2</sub>	55,53
TiO <sub>2</sub>	0,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,35
MnO	0,08
MgO	1,13

CaO	1,81
Na <sub>2</sub> O	7,32
K <sub>2</sub> O	5,87
BaO	0,14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08
ZrO <sub>2</sub>	0,07
SrO	0,06
Rb <sub>2</sub> O	0,02
Ztr. Žiháním	3,95
Celkem	98,40

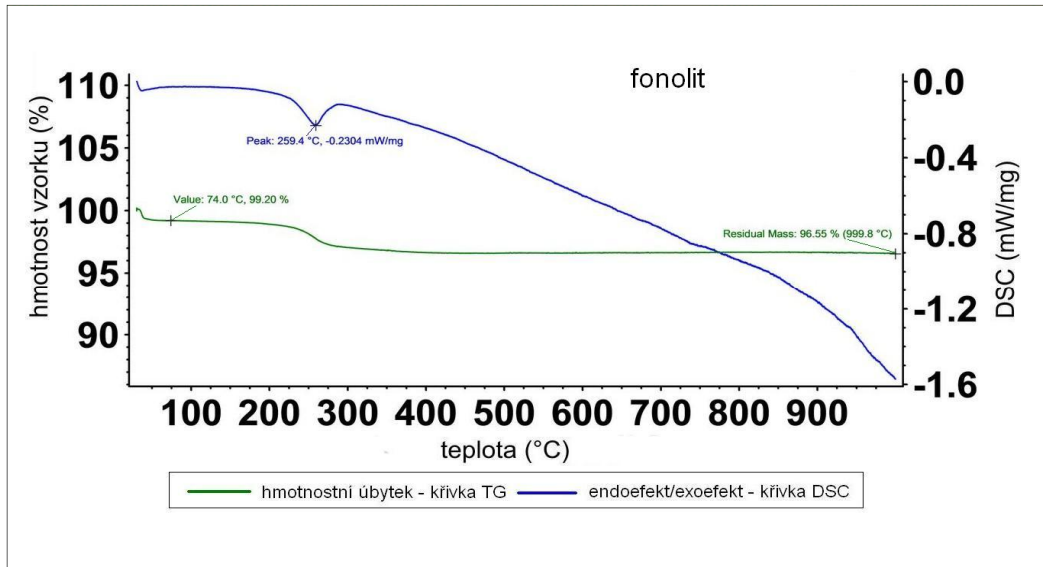
Tab. 14 - Chemická analýza fonolitu metodou WD-XRF

Zrnitostní třída (µm)	Fonolit	Fonolit 700
	Hmotnostní %	Hmotnostní %
1000 – 500	0,28	0,13
500 – 250	5,36	4,82
250 – 125	2,28	0,23
125 – 63	9,60	7,27
63 – 32	14,20	15,36
< 32	68,28	72,19

Tab. 15 – Granulometrie pomletých vzorků fonolitu

#### 10.2.4 Termická analýza

Na obrázku 22 je vidět záznam termické analýzy fonolitu. Na DSC křivce vidíme při 259 °C endoeffekt, který je spojen s váhovým úbytkem 3,3 hm. %. V porovnání s literárními daty o termickém chování natrolitu (Apte a Phadke 1996), došlo k jeho termické přeměně o něco dříve, nebo je toto chování více odrazem reakcí druhého z přítomných zeolitů - analcimu. Ten se začíná dehydratovat při teplotách okolo 180 °C a dehydratace končí při cca 370 °C (Deer et al., 1978). Od 400 °C je už hmotnost vzorku fonolitu konstantní (viz obr. 22). Celkový úbytek hmotnosti při zahřívání v intervalu 25 – 1000 °C je podle TG křivky 3,45 hm. %, což odpovídá i mnou stanovených 3,95 % při ztrátě žiháním.

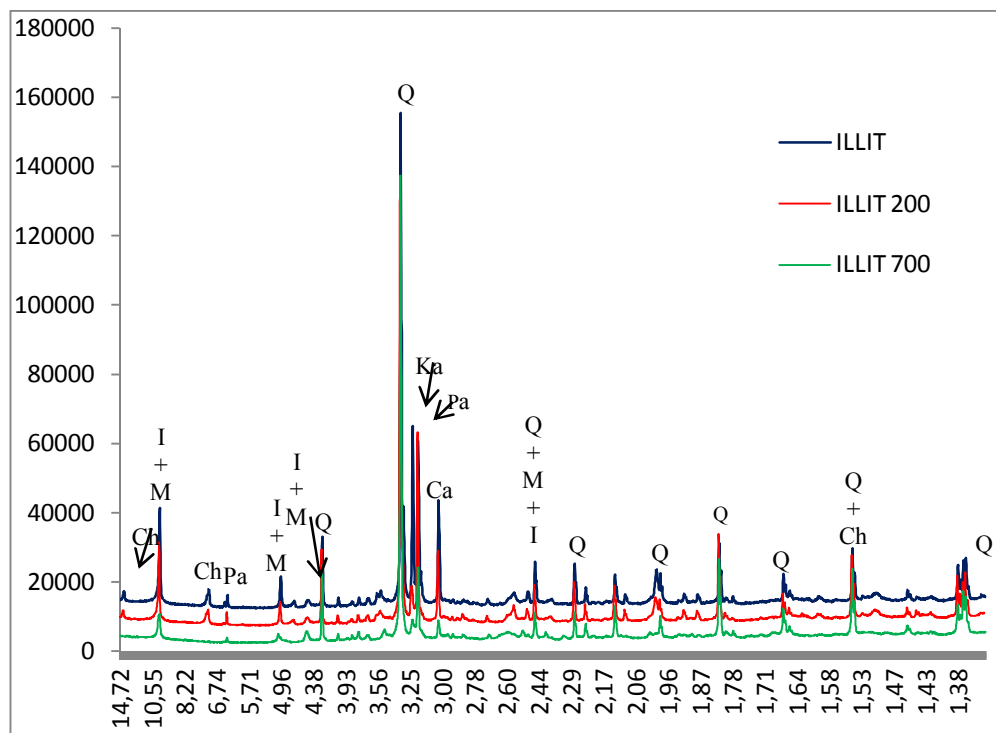


Obr. 22 – Grafický záznam termické analýzy fonolitu (atmosféra argon)

### 10.3 Charakteristika illitu

#### 10.3.1 Fázové složení

RTG difrakční analýzou byly ve vzorku zjištěny tyto fáze: illit, křemen, klinochlor, kalcit, muskovit, albit, anortoklas (obr. 23). Vzhledem k tomu, že k dispozici byl pouze jemně zrnitý materiál, nebyl zkoumán na elektronové mikrosondě. Ze srovnání difrakčních záznamů vyplývá, že chlorit v záznamu illit 700 již není. U tohoto vzorku se také zmenšují píky illitu a muskovitu, výrazně klesá i pík kalcitu.



Obr. 23 - RTG difrakční záznamy vzorků illitu, Ch-chlorit, I-illit, M-muskovit, Q-křemen, Ka-anortoklas, Pa-albit, Ca-kalcit

### 10.3.2 Chemické složení a granulometrie

V tabulce 16 je uvedeno chemické složení illitu. V tabulce 17 je uvedeno granulometrické zastoupení namletých vzorků illitu. Ztráta na sítích se pohybovala v rozmezí 0,98-1,26 %. Tato ztráta byla rovnoměrně rozpočítána mezi jednotlivé frakce.

Obsah složky	Hmotnostní procento
SiO <sub>2</sub>	52,42
TiO <sub>2</sub>	0,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,02
MnO	0,09
MgO	1,92
CaO	6,70
Na <sub>2</sub> O	0,81
K <sub>2</sub> O	3,86
BaO	0,159
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,158
CuO	0,119
SO <sub>3</sub>	0,60
Ztr. žiháním	8,20
Celkem	95,66

Tab. 16 - Chemická analýza illitu metodou WD-XRF

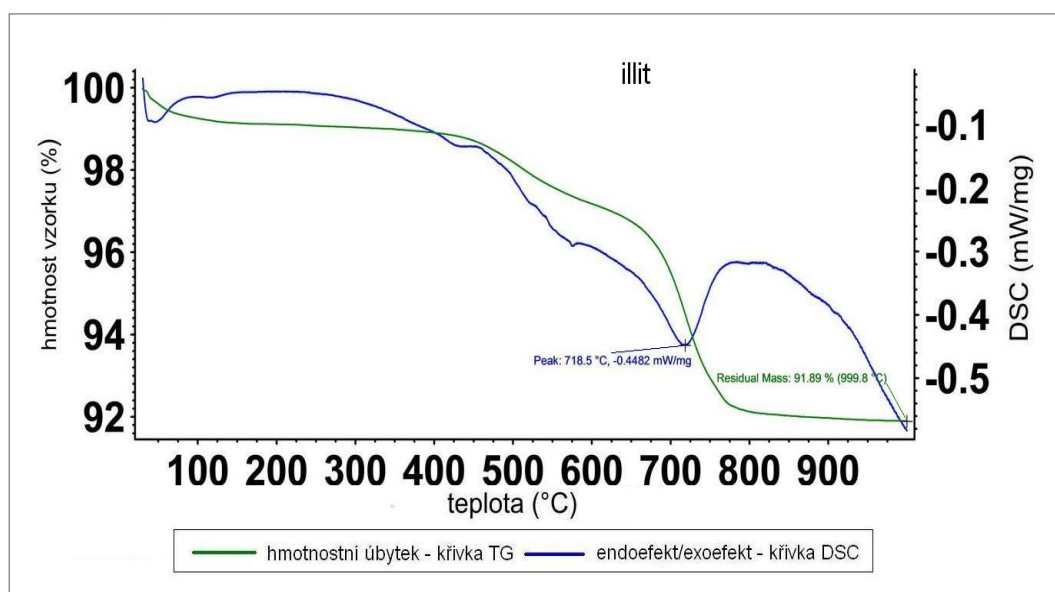
Zrnitostní třída (μm)	Illit	Illit 700
	Hmotnostní %	Hmotnostní %
1000 - 500	0,70	1,41
500 - 250	11,43	12,62
250 - 125	11,48	9,24
125 - 63	14,59	14,53
63 - 32	20,26	22,50
< 32	41,53	39,69

Tab. 17 – Granulometrie pomletých vzorků illitu

### 10.3.3 Termická analýza

Na obrázku 24 je vidět termická analýza illitu. První hmotnostní úbytek nastává při teplotě asi 430°C, kdy dochází pravděpodobně k dehydrataci a úniku strukturní vody. Mezi 500 – 550 °C je na DSC křivce soustava více píků, kdy dochází k odchodu strukturní vody jak z illitu, tak

z dalších přítomných fází, např. chloritu. Phillips (1963) uvádí u klinochloru endotermickou reakci v teplotním rozmezí 550 – 670 °C. Největší hmotnostní úbytek je při teplotě 720 – 800 °C (obr. 24); při této teplotě může docházet ke změně struktury illitu a zároveň také k termickému rozkladu kalcitu. Celkový úbytek hmotnosti při zahřívání v intervalu 25 – 1000 °C je podle TG křivky 8,11 hm %, což odpovídá i mnou stanovených 8,20 % při ztrátě žíháním. Z toho úbytek hmotnosti v teplotním rozsahu ~570 – 780 °C, odpovídající rozkladu kalcitu, činí cca 5,5 hm. %, což odpovídá obsahu kalcitu 12,5 hm. %.



Obr. 24 – Grafický záznam termické analýzy illitu (atmosféra argon)

## 10.4 Charakteristika rohovce

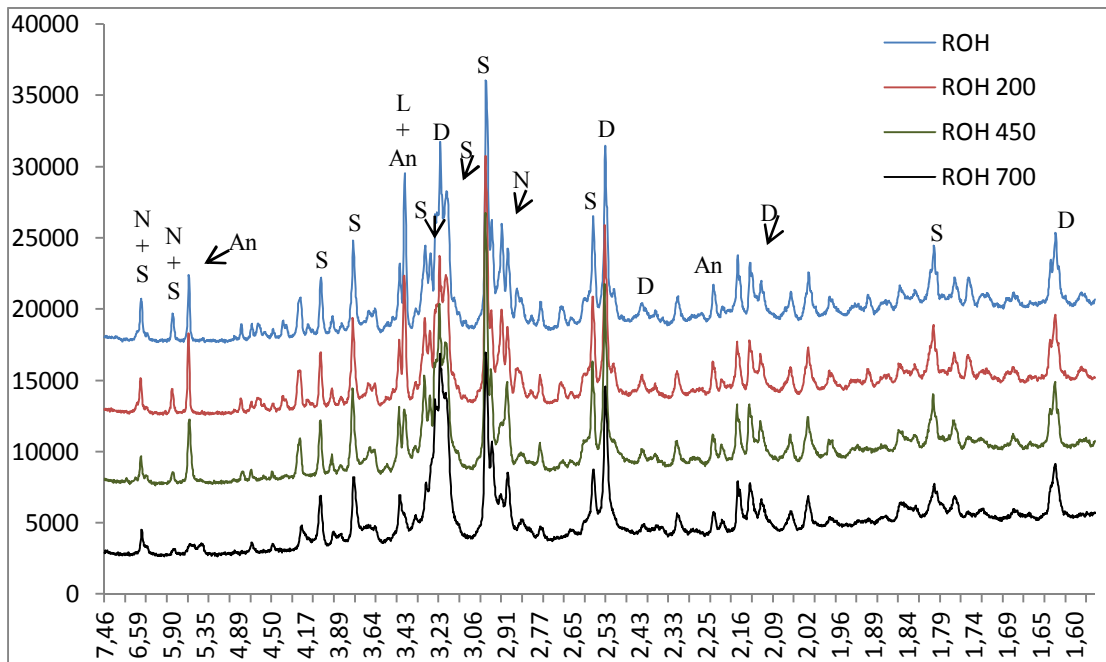
### 10.4.1 Fázové složení

RTG difrakční analýzou byly ve vzorku zjištěny tyto fáze: analcim, natrolit, albit, sanidin, diopsid, leucit. V malém množství je patrně přítomen křemen. Kromě kvalitativní analýzy minerálních fází bylo na základě RTG analýzy vyhodnoceno kvantitativní zastoupení těchto fází metodou RIR (Tab. 18). RTG difrakční záznamy jednotlivých vzorků jsou porovnány na obr. 25. Pík analcimu se snižuje u vzorku roh 700, u vzorku roh 450 je ještě zachován. Pík natrolitu takřka mizí u vzorku roh 700.

Minerál	Množství %
sanidin	38
analcim	37

leucit	17
diopsid	4
natrolit	2

Tab. 18 - Přibližné zastoupení jednotlivých minerálních fází v rohovci

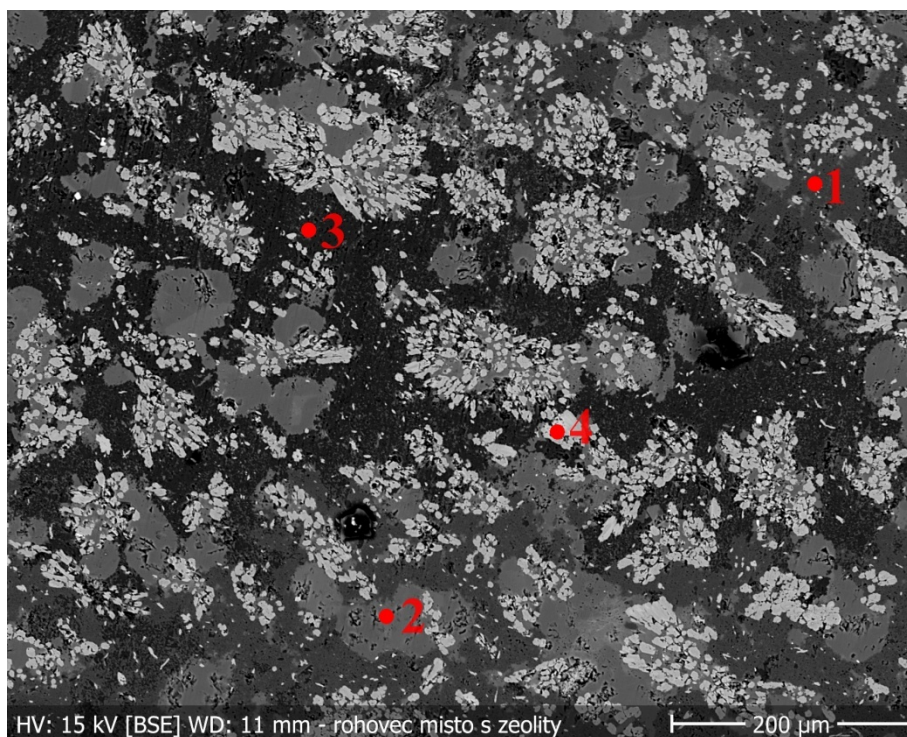


Obr. 25 - RTG difrakční záznamy vzorků rohovce, An-analcim, S-sanidin, N-natrolit, D-diopsid, L-leucit

#### 10.4.2 Makroskopický a mikroskopický popis

Makroskopicky se jedná o celistvou horninu s páskovanou texturou, střídají se pásy odlišných barev. Střídá se světle šedá s tmavě šedou barvou. Struktura je granonematoblastická. Ve vzorku lze pozorovat kryptokrystalický křemen. Zeolitovaná základní hmota je tvořena, natrolitem, který vykazuje agregátní zhášení, dále alkalickým živcem a víceméně izometrickými shluky reliktní pyroxenu (podle bodové analýzy diopsidu) – viz obr. 26. Kolem opakních minerálů bývají přítomny Fe sloučeniny, vytváří šmouhy a žilky. Zrna alkalického živce jsou chemicky nehomogenní, s místně proměnlivým poměrem zastoupení Or a Ab složky, většinou však převažuje draslík nad sodíkem, jak dokládají i analýzy v tab. 19. Patrné jsou i žilky vyplněné železitým tmelem. Obr. 26 dokumentuje mikrostrukturu rohovce zobrazenou ve zpětně odražených elektronech, jednotlivá čísla odpovídají analýzám v tab. 19.





Obr. 26 – Mikrostruktura rohovce zobrazená ve zpětně odražených elektronech s vyznačenými místy analýz, body odpovídají analýzám v tab. 19

minerál	albit	sanidin1	sanidin2	sanidin3	natrolit1	natrolit2	analcim	diopsid	zirkon
<b>bod</b>	1	2	-	-	3	-	-	4	-
<b>SiO<sub>2</sub></b>	66.77	66.62	64.43	67.36	50.93	52.39	49.64	50.37	32.86
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19.83	19.24	18.84	19.47	29.49	27	24.91	1.61	-
<b>FeO</b>	-	-	-	-	-	-	-	15.68	-
<b>MgO</b>	-	-	-	-	-	-	-	7.8	-
<b>CaO</b>	1.28	-	0.29	-	1.78	-	0.37	23.61	-
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.15	10.73	9.38	11.4	-	-	0.15	-	-
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	10.8	3.22	4.91	3.21	7.06	9.04	12.9	-	-
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	-	-	-	-	-	-	-	-	66.39
<b>Σ oxidů</b>	98.82	99.81	97.86	101.4	89.26	88.43	87.97	99.08	99.26
<b>Si<sup>4+</sup></b>	2.96	3.01	2.98	3	3.13	3.25	1.98	1.97	1.01
<b>Al<sup>3+</sup></b>	1.04	1.02	1.03	1.02	2.14	1.98	1.13	0.07	-
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	-	-	-	-	-	-	-	0.51	-
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	-	-	-	-	-	-	-	0.45	-
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	0.06	-	0.01	-	0.12	-	0.02	0.99	-
<b>K<sup>+</sup></b>	0.01	0.62	0.55	0.65	-	-	0.01	-	-
<b>Na<sup>+</sup></b>	0.93	0.28	0.44	0.28	0.84	1.09	0.96	-	-
<b>Zr<sup>4+</sup></b>	-	-	-	-	-	-	-	-	0.99



<b>Σ kat.</b>	4.99	4.93	5.01	4.95	6.22	6,32	4,1	4,00	2,00
<b>Σ O</b>	8	8	8	8	10	10	6	6	4
<b>Or</b>	0,8	68,7	54,9	70,0					
<b>Ab</b>	93,1	31,3	43,7	30,0					
<b>An</b>	6,1	0	1,4	0					

Tab. 19 - Výsledky EDX analýz minerálních fází rohovce

Pozn: Na posledních 3 řádcích je uvedeno procentuální zastoupení ortoklasové, albitové a anortitové složky v alkalických živcích.

### 10.4.3 Chemické složení a granulometrie

V tabulce 20 je uvedeno chemické složení rohovce. V tabulce 21 je uvedeno granulometrické zastoupení namletých vzorků rohovce. Ztráta na sítích se pohybovala v rozmezí 0,98-1,26 %. Tato ztráta byla rovnoměrně rozpočítána mezi jednotlivé frakce.

Obsah složky	Hmotnostní procento
SiO <sub>2</sub>	47,43
TiO <sub>2</sub>	0,72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,47
MnO	0,08
MgO	1,51
CaO	8,63
Na <sub>2</sub> O	4,91
K <sub>2</sub> O	3,89
BaO	0,12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08
SrO	0,27
SO <sub>3</sub>	0,02
Ztr. žiháním	4,62
Celkem	96,01

Tab. 20 - Chemická analýza rohovce metodou WD-XRF

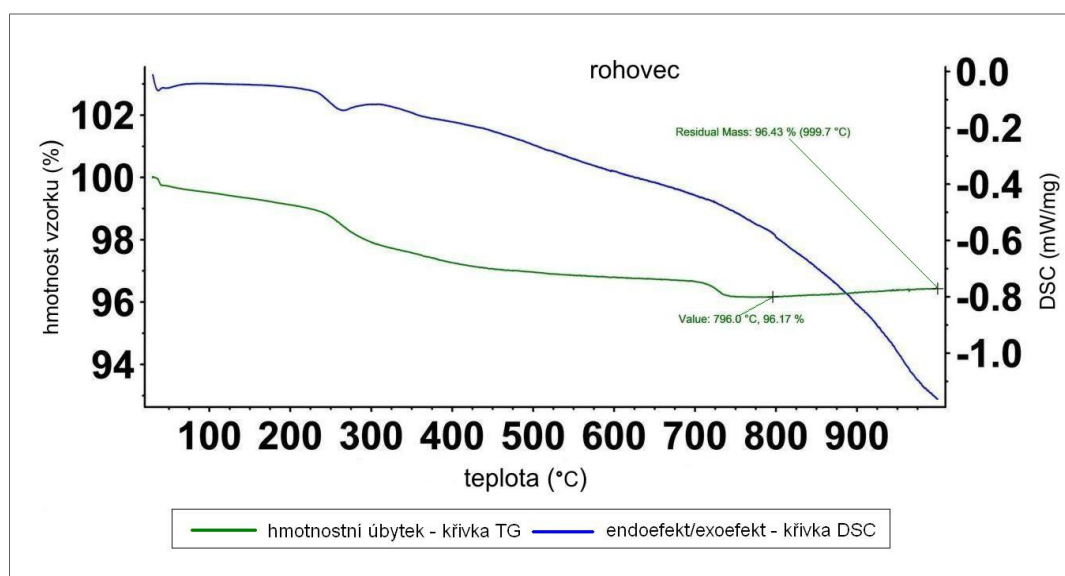
Zrnitostní třída (μm)	Rohovec	Rohovec700
	Hmotnostní %	Hmotnostní %
> 1000	0,87	0,92
1000 - 500	2,77	2,82
500 - 250	15,96	16,00
250 - 125	0,23	9,80
125 - 63	7,70	9,88

63 – 32	15,59	12,39
< 32	56,80	48,18

Tab. 21 - Granulometrie namletých vzorků rohovce

#### 10.4.4 Termická analýza

Na obrázku 27 jde vidět výsledek termické analýzy rohovce. Na hmotnostní křivce můžeme vidět plynulý pokles hmotnosti, větší hmotnostní úbytek je při 250 °C až 300 °C. Okolo 630 °C hmotnost nepatrně stoupá. Další hmotnostní úbytek je asi v 750 °C. Od 800 °C se projevuje nepatrný nárůst hmotnosti a TG křivka stoupá, což může být spojeno s oxidací železa z dvojmocného na trojmocné za vzniku oxidu železitého. Celkový úbytek hmotnosti při zahřívání v intervalu 25 – 1000 °C je podle TG křivky 3,57 hm %, což přibližně odpovídá i mnou stanovených 4,62 % při ztrátě žiháním.

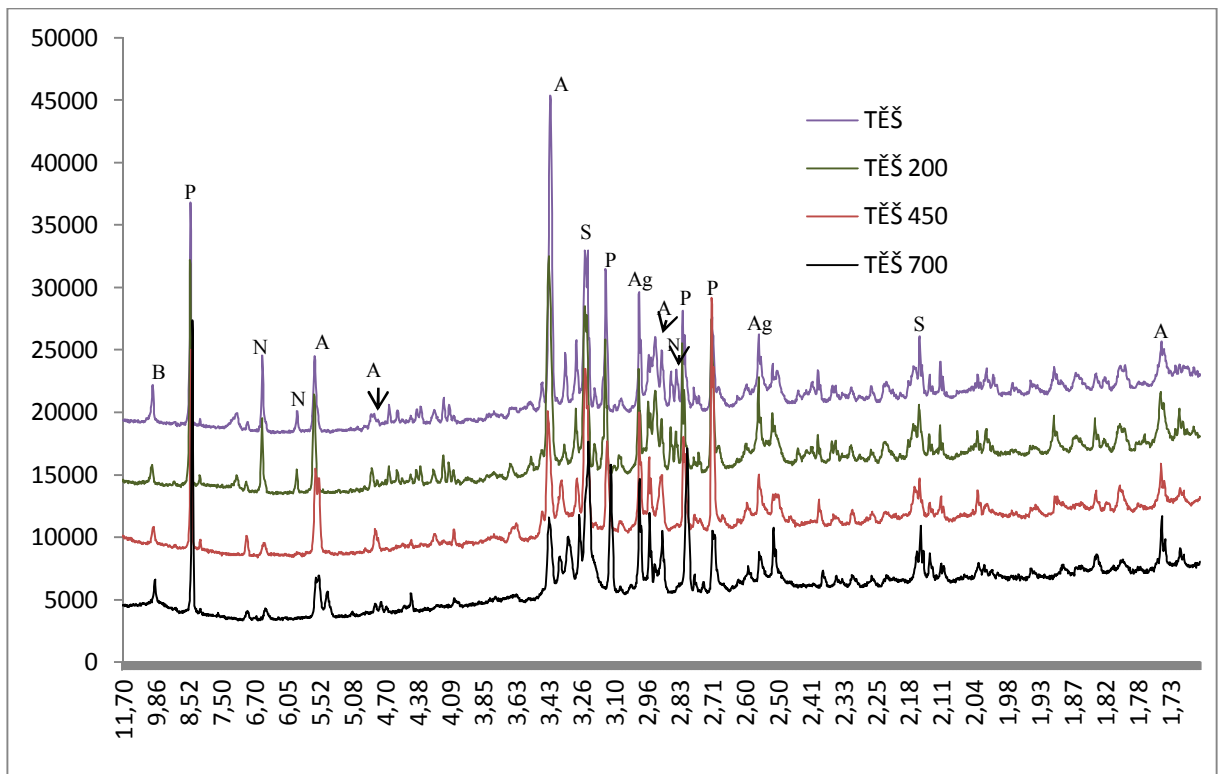


Obr. 27 – Grafický záznam termické analýzy rohovce (atmosféra argon)

### 10.5 Charakteristika těšínitu

#### 10.5.1 Fázové složení

RTG-difrakční analýzou v kombinaci s přepočtem celkového chemismu pomocí programu MODAN bylo určeno následující pořadí podle zastoupení: natrolit > pargasit > analcim > augit > sanidin > biotit > apatit, klinochlor. RTG difrakční záznamy jednotlivých vzorků jsou porovnány na obr. 28. Pík natrolitu se výrazně snižuje u záznamu těš 450.



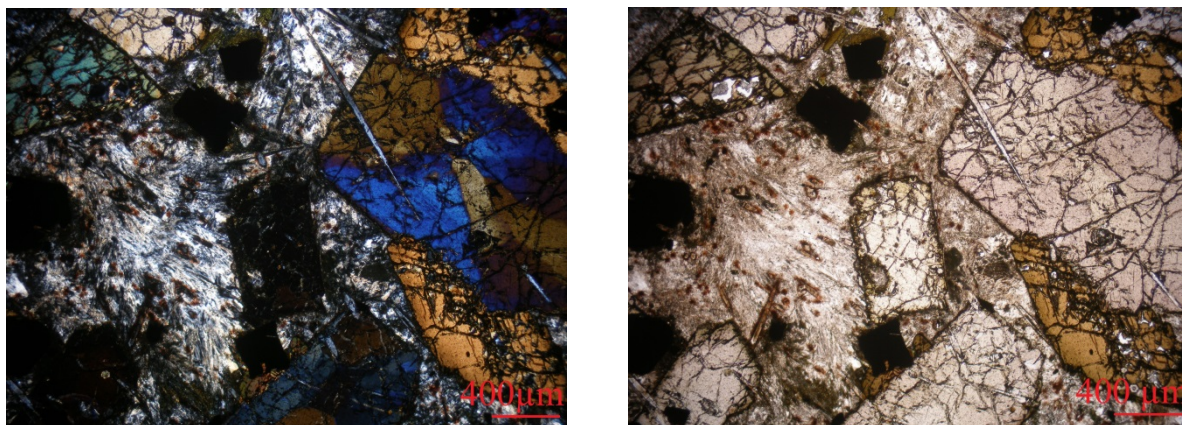
Obr. 28 - RTG difrakční záznamy vzorků těšítnu, B – biotit, P-pargasit, S-sanidin, A-analcim, N-natrolit, Ag-augit

### 10.5.2 Makroskopický a mikroskopický popis

Struktura těšítnu je porfyrická, vyrostlice tvoří amfibol, pyroxen, apatit, biotit. Těšítnit je středně zrnitý, textura je kompaktní, všesměrně zrnitá. Základní hmota je tvořena natrolitem, analcimem, hematitem, chloritem, opakními minerály, zirkonem. Podstatnou složku horniny tvoří pyroxen, amfibol, natrolit. Vedlejší minerály jsou zastoupeny analcimem, apatitem, biotitem, draselným živcem. Akcesorie tvoří opakní minerály, hematit, chlorit.

Z vyrostlic převládá pyroxen nad amfibolem. Pyroxen je oproti amfibolu světlejší. Tvoří krátké hypautomorfní sloupce. Okraje pyroxenů bývají chloritizované, biotitizované. U pyroxenů se projevuje jejich zonalita-přesypátkový sektorový růst. Amfibolová zrna jsou bez větších přeměn. Podle rtg-difrakčního záznamu a EDX analýzy se jedná o pargasit. Na amfibol narůstá tmavě zelený pyroxen egirín, má velmi silný pleochroismus. Z dalších vyrostlic je ve výbruse pozorovatelný automorfní apatit, který protíná zrna amfibolu a pyroxenu. Jeho zhášení je přímé. Jehlice apatitu často pronikají z jednoho minerálu do druhého. Někdy tvoří uzavřeniny v pyroxenu a amfibolu. Natrolit, tvořící základní hmotu bývá často prostoupen hematitovými zrny. Projevuje se u něj jeho propadající reliéf a postupné vějířovité agregátní zhášení. Analcim tvoří také základní hmotu, je zakalený, izotropní. Natrolit a analcim vyplňují prostor mezi vyrostlicemi. Lišty biotitu mají roztřepeně

okraje a hypautomorfní omezení. V základní hmotě bývá přítomen také chlorit, má lupenitý tvar a je xenomorfně omezen. Silně zatlačuje zrna pyroxenů a alkalických živců. Plagioklasy ani jejich reliкty nebyly ve výbrusu pozorovány. Podléhají patrně všechny analcimizaci. Draselné živce mají nepravidelný tvar, vyskytují se zde pouze jejich reliкty, jsou postiženy analcimizací. Opakní minerály jsou nepravidelně rozmístěny, převážně automorfního omezení. Místy vytváří opakní fáze kostrovité shluky. Některá hematitová zrna červeně prosvítají. Hematit se zde tedy vyskytuje v podobě červeného pigmentu, který je rozptýlen především v natrolitu a analcimu. Na obr. 29 je natrolit s hematitovým pigmentem a augit s přesypátkovou strukturou, do kterého zasahuje jehlice apatitu. Dále zde jsou vidět opakní minerály. V tabulce 22 jsou výsledky EDX analýz vybraných minerálů.



Obr. 29 - Natrolit s hematitovým pigmentem, augit s přesypátkovou strukturou (vlevo XPL, vpravo PPL)

minerál	analcim	augit	pargasit	titanit	K-živec	apatit
SiO <sub>2</sub>	54.8	45.5	37.77	31.95	66.89	-
TiO <sub>2</sub>	-	1.34	4.18	29.84	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.92	2.98	14.65	5.07	19.61	-
FeO	-	25.01	12.41	1.69	-	-
MnO	-	0.74	-	-	-	-
MgO	-	1.36	11.54	-	-	-
CaO	-	19.14	12.12	26.51	-	55.01
SrO	-	-	-	-	-	1.92
K <sub>2</sub> O	0.21	-	1.45	-	12.22	-
Na <sub>2</sub> O	11.27	1.7	2.14	-	0.42	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	43.76
F	-	-	-	-	-	4.37
Σ oxidů	90.21	97.77	96.26	95.05	99.14	105.06
Na <sup>+</sup>	0.80	0.14	0.63	-	0.04	-
Mg <sup>2+</sup>		0.08	2.61	-	-	-

Al <sup>3+</sup>	1.04	0.15	2.62	0.20	1.05	-
Si <sup>4+</sup>	2.02	1.9	5.74	1.08	3.03	-
K <sup>+</sup>	0.01	-	0.28		0.71	-
Ca <sup>2+</sup>	-	0.86	1.97	0.96	-	-
Ti <sup>4+</sup>	-	0.05	0.48	0.76	-	3.51
Mn <sup>2+</sup>	-	0.02	-		-	-
Fe <sup>2+</sup>	-	0.87	1.54	0.05	-	-
F	-	-	-	-	-	0.82
P <sup>5+</sup>	-	-	-	-	-	4.41
Sr <sup>2+</sup>	-	-	-	-	-	0.07
Σ kat.	3.86	4.07	15.87	3.06	4.83	8.81
Σ O	6	6	15	5	8	15

Tab. 22 - Výsledky EDX analýz vybraných fází rohovce

**Pozn:** K-živec-Alk-0,743, An-0, Ab-4,96,Or-95,04

### 10.5.3 Chemické složení a granulometrie

V tabulce 23 je uvedeno chemické složení těšínitu. V tabulce 24 je uvedeno granulometrické zastoupení namletých vzorků těšínitu. Ztráta na sítích se pohybovala v rozmezí 1,4 – 1,6 %. Tato ztráta byla rovnoměrně rozpočítána mezi jednotlivé frakce.

Obsah složky	Hmotnostní procento
SiO <sub>2</sub>	41,59
TiO <sub>2</sub>	1,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,21
MnO	0,20
MgO	2,61
CaO	8,13
Na <sub>2</sub> O	6,28
K <sub>2</sub> O	1,95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,51
BaO	0,10
SrO	0,08
SO <sub>3</sub>	0,04
ZrO <sub>2</sub>	0,03
Ztr. žiháním	4,86
Celkem	97,96

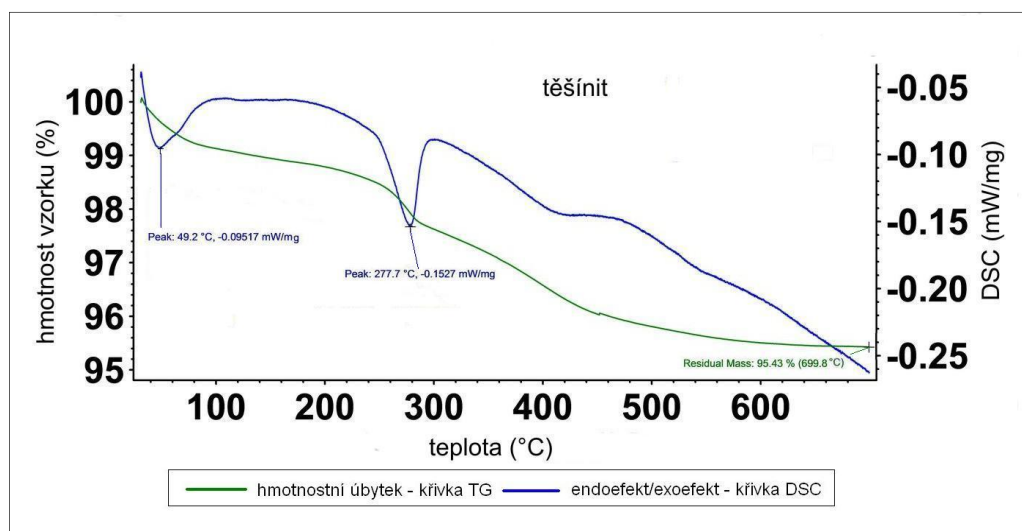
Tab. 23 - Chemická analýza těšínitu stanoveno metodou WD-XRF

Zrnitostní třída (μm)	Těšínit	těšínit 700
	Hmotnostní %	Hmotnostní %
1000 – 500	1,26	0,90
500 – 250	16,31	14,96
250 – 125	4,90	3,79
125 – 63	10,56	10,97
63 – 32	13,63	14,36
< 32	53,34	55,01

Tab. 24 – Granulometrie namletých vzorků těšínitu

### 10.5.4 Termická analýza

Na obrázku 30 je vidět výsledek termické analýzy těšínitu, vzorek těšínitu byl měřen pouze do 700 °C. Hmotnost vzorku při zahřívání plynule klesá. Dva zřejmé hmotnostní úbytky, související s endotermními reakcemi mají maxima při 270 °C a okolo 420 °C. Celkový úbytek hmotnosti při zahřívání v intervalu 25 – 700 °C je podle TG křivky 4,57 hm. %, což je takřka totožná hodnota, kterou jsem stanovil při kalcinaci v laboratorní peci tab. 9.

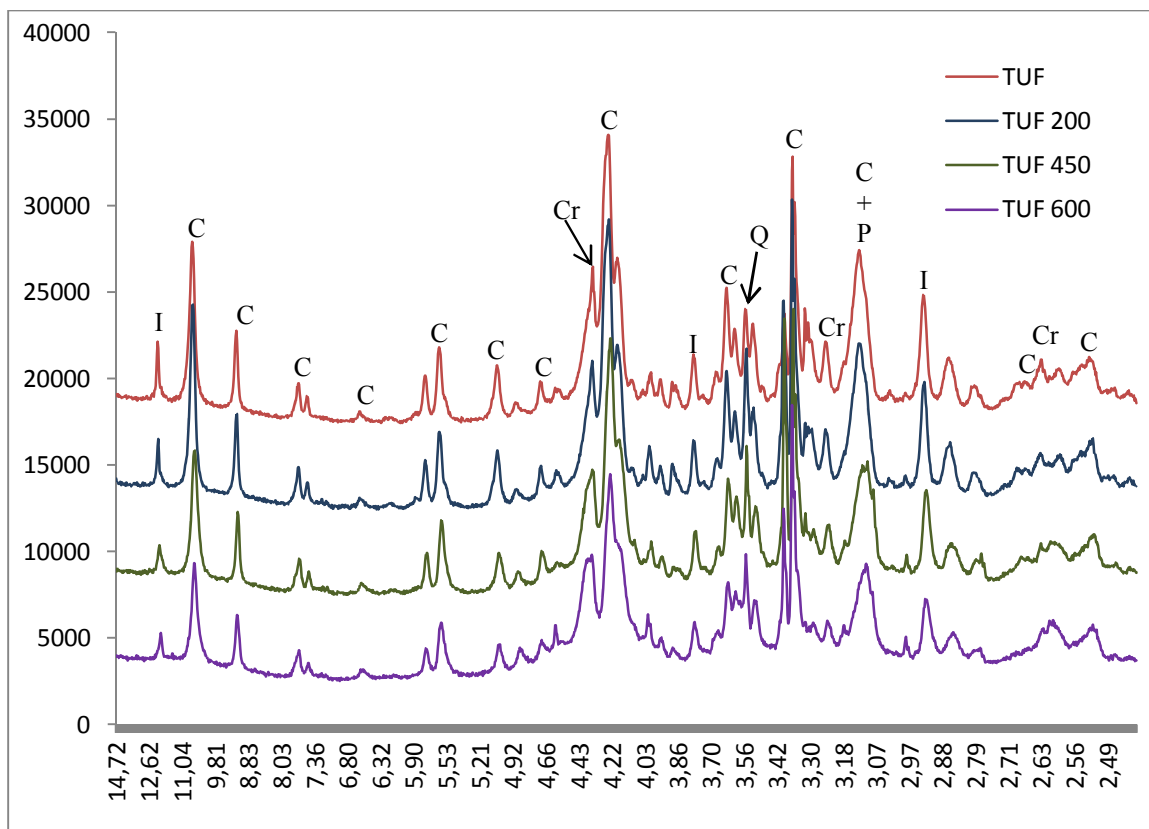


Obr. 30 – Grafický záznam termické analýzy těšínitu (atmosféra kyslík)

## 10.6 Charakteristika zeolitového tufu

### 10.6.1 Fázové složení

RTG difrakční analýzou byly ve vzorku zjištěny tyto fáze: klinoptilolit, křemen, cristobalit, illit, andezin. Na RTG difrakčních záznamech (obr. 31) dochází ke snižování píku illitu a píku cristobalitu u vzorku Tuf 600.



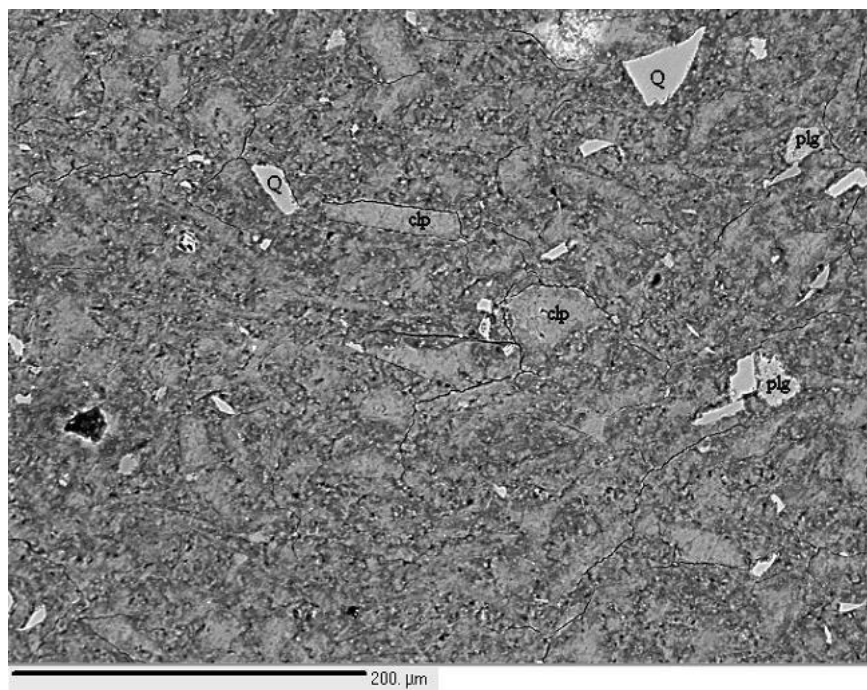
Obr. 31 - RTG difrakční záznamy vzorků tufu, I-illit, C-klinoptilolit, Cr-cristobalit, P-plagioklas, Q-křemen

### 10.6.2 Makroskopický a mikroskopický popis

Hornina má světle zelenou barvu, lasturnatý lom. Je velmi jemnozrná. Textura je kompaktní. Hlavním minerálem tvořící jemnozrnou hmotu je podle RTG difraktometrického záznamu zeolit klinoptilolit. Zeolitizovaná hmota je v XPL černá, v PPL má našedlou barvu. V této hmotě se nachází zrnka křemene, plagioklasu, - podle bodových mikroanalýz (tab. 25) se jedná o andezin. Akcesoricky se ve vzorku vyskytují opakní minerály, pyroxen, biotit, chlorit, zirkon. Křemen je alotriomorfně omezen, zrna zháší jednotně. Některá zrna jsou místy rozpraskána. V křemenu jsou pozorovatelné drobné inkluze. Plagioklasy tvoří tabulky, které jsou místy rozpraskané. Zrna jsou polysynteticky lamelovaná. Opakní minerály jsou alotriomorfně omezeny, jsou nepravidelných tvarů. Pyroxen tvoří malá sloupečkovitá zrna. Vykazuje pleochroismus v maodstínech světle hnědé barvy. Některá zrna pyroxenu jsou rozpraskána a zatlačována zeolitizovanou hmotou. Biotit vykazuje pleochroismus je od světle okrové až po tmavě hnědou. Zrna jsou rozpraskaná, některá jsou lemovaná chloritem. Zirkon tvoří hypautomorfně omezená izometrická zrna s pozorovatelnou růstovou zonálností. RTG difrakcí byly zjištěny ještě illit a cristobalit. Obr. 32 dokumentuje velmi jemnozrnou



strukturu tufu. Na obr. 32 se sporadicky v tomto monominerálním agregátu vyskytují ostrohranná zrna cristobalitu a plagioklasu (Q – cristobalit, clp – klinoptilolit, plg – plagioklas). Výsledky WDX analýz vybraných minerálů jsou uvedeny v tab. 25.



Obr. 32 - Struktura tufu zobrazená ve zpětně odražených elektronech s vyznačenými místy analýz Q – křemen, clp -klinoptilolit, plg –plagioklas (dodal dr. Sulovský)

minerál	plg 1	plg 2	plg 3	Ø 5 zeolitů
SiO <sub>2</sub>	61.93	78.74	60.82	70.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.81	13.04	24.77	12.55
FeO	0.1	0.23	0.14	0.04
MgO	-	-	-	0.8
CaO	5.65	1.23	6.55	3.53
BaO	-	0.28	-	0.14
K <sub>2</sub> O	0.84	2.29	0.58	2.42
Na <sub>2</sub> O	7.69	5.22	7.49	0.05
<b>Suma</b>	100.02	101.01	100.35	90.17
An	27.5	9.2	31.5	
Ab	67.7	70.5	65.2	
Or	4.9	20.3	3.3	



Tab. 25 - WDX analýzy vybraných minerálů zeolitového tufu, plg-plagioklas, Ø 5 zeolitů - průměr z pěti klinoptilolitů (dodal Dr. Sulovský)

### 10.6.3 Chemické složení a granulometrie

V tabulce 26 je uvedeno chemické složení tufu. V tabulce 27 je uvedeno granulometrické zastoupení namletých vzorků tufu. Ztráta na sítích se pohybovala v rozmezí 1,8 - 2,1 %. Tato ztráta byla rovnoměrně rozpočítána mezi jednotlivé frakce.

Obsah složky	Hmotnostní procento
SiO <sub>2</sub>	67,57
TiO <sub>2</sub>	0,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,43
MnO	0,01
MgO	0,72
CaO	3,11
Na <sub>2</sub> O	0,49
K <sub>2</sub> O	3,45
BaO	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03
SrO	0,03
SO <sub>3</sub>	0,02
ZrO <sub>2</sub>	0,02
Ztr. žiháním	8,60
Celkem	97,77

Tab. 26 - Výsledek chemické analýzy tufu metodou WD-XRF

Zrnitostní třída (µm)	Tuf	tuf 600
	Hmotnostní %	Hmotnostní %
1000 - 500	0,21	0,88
500 - 250	8,83	8,39
250 - 125	3,39	4,91
125 - 63	17,16	12,85
63 - 32	16,09	16,69
< 32	54,28	56,28

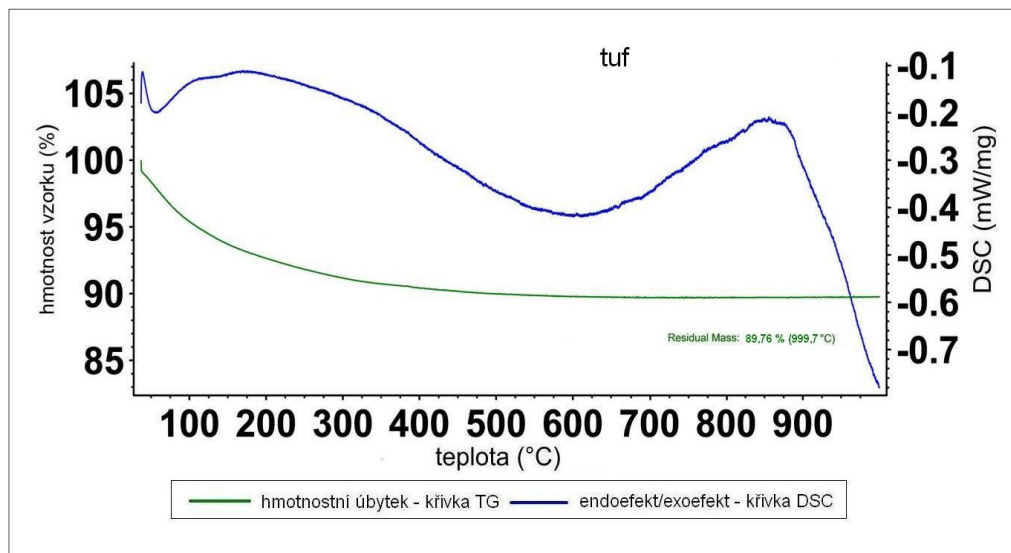
Tab. 27 - Granulometrie namletých vzorků tufu

### 10.6.4 Termická analýza

Na obrázku 33 jde vidět výsledek termické analýzy tufu. Endoeffekt na DSC křivce může souviset se změnou struktury materiálu. Hmotnost tufu plynule klesá - termogravimetrická

křivka neukázala žádné pozorovatelné skoky na křivce váhového úbytku; úbytek hmotnosti tufu se od cca 500 °C nemění. To je ve shodě se zjištěními Mumptonu (1960).

Celkový úbytek hmotnosti při zahřívání v intervalu 25 – 1000 °C je podle TG křivky 10,24 hm. %, což je o něco vyšší hodnota, než mnou stanovených 8,6 %.



Obr. 33 – Grafický záznam termické analýzy tufu (atmosféra argon)

## 11 Popis jednotlivých sérií vyrobených vzorků

Vzorky byly rozděleny do 4 sérií. U všech sérií byly použity jako výchozí materiály základní suroviny nekalcinované a kalcinované na různé teploty. U vzorků první série byl použit sodný aktivátor, který je běžně k dostání v obchodě. U druhé série byl použit sodný aktivátor s upraveným silikátovým modulem. Tato série byla rozdělena na další 2 podsérie (první byla zaměřena na vzorek bentonit 700 a kombinaci tohoto sodného skla, v následující podsérii byla k sodnému aktivátoru přimíchávána struska). Ve čtvrté sérii byly vzorky aktivované různými koncentracemi NaOH. V poslední sérii byl ke vzorkům přidáván draselný aktivátor. U základních surovin byla dodržována doba mletí, která je pro danou surovinu uvedena v tabulce 8. Použita pak pro míchání směsí byla právě kombinace frakcí, která vznikla při mletí těchto surovin. Jaké frakce byly použity, je uvedeno v kapitole 10 (u každé suroviny je uvedeno v podkapitolách). Jednotlivé série vzorků jsou popisovány tak, že název vzorku ukazuje na použitou hlavní surovinu, tedy výchozí horninu, či minerál v případě illitu. Pokud je vzorek popsán jen názvem horniny, znamená to, že daná surovina nebyla před přípravou kalcinována. Číslo za vzorkem 200, 450, 700, či jiné vyjadřuje na kolik °C byla daná surovina kalcinována. Názvy vzorků jsou pak v tabulkách uvedeny ve zkratkách, kdy právě tato

zkratka značí, jaká hlavní surovina byla použita a na kolik stupňů byla kalcinovaná. Vzorky byly po měření pevnosti (28 dní), opět dány do PE sáčků, které byly již ponechány otevřené.

### ***11.1 Série vzorků komerční sodné vodní sklo***

Vzorky alkalicky aktivované suroviny byly nejprve vystaveny laboratorní teplotě 20 °C, po dobu 20 hodin. Bylo tedy ověřováno schopnost tuhnutí vzorků za běžných podmínek. V laboratorních podmínkách utuhly následující vzorky: nekalcinovaný klinoptilolitový tuf, illit kalcinovaný na 700 °C, illit kalcinovaný na 450 °C. Tyto vzorky byly následně uzavřeny do PE sáčků. Ostatní vzorky při pokojové teplotě netuhly a byly namíchány znovu a vystaveny teplotám vyšším. Většina vzorků i při vystavení vyšším teplotám netuhla v celém svém objemu, bylo nutno vzorek otočit. Z tohoto důvodu u těchto vzorků nebyly využívány kovové formy s trámečky, ale plastové vzorkovnice. Všechny vzorky tuhly v otevřené atmosféře, schopnost tuhnutí se u vzorků lišila. Ty byly po vystavení různým teplotám uvedených v tabulce 28, uloženy do uzavíratelných PE sáčků až do doby měření pevnosti. Všeobecně při použití tohoto vodního skla měly vzorky méně solných výkvětů, než při použití sodného vodního skla s upraveným Ms. Vzorky bentonitu kalcinované na vyšší teploty, byly při smíchání s tímto vodním sklem hůře zpracovatelné, ve vzorcích vznikaly hrudky. Namíchané směsi neutuhly v celém svém objemu - jen ze svrchní části do 4 mm. V celém svém objemu utuhnul bentonit 700. U série vzorků fonolitu, které byly kalcinované na vyšší teploty (450, 700 °C) se projevovala schopnost lepšího tuhnutí namíchaných směsí. S rostoucím stupněm kalcinace hlavní suroviny se spotřeba vodního skla nepatrně zvyšovala. U vzorků rohovce, které byly po změření pevnosti uloženy zpět do PE sáčků (ty byly ponechány otevřené), se s měsíčním odstupem projevuje „stmelení“ rozdrčených vzorků. Vzorky jsou opět kompaktní. U série vzorků těšinitů, které byly kalcinované na vyšší teploty, došlo ke zvlnění povrchu těchto vzorků. Na vzorcích je pozorovatelné rozhraní 2 fází, jemnější fáze v horní oblasti, hrubší fáze v dolní oblasti. Může to být způsobeno distribucí částic horniny. Hrubší, těžší částičky se usadily u dna vzorku, a ty lehčí zůstaly při povrchu vzorků. S rostoucím stupněm kalcinace výchozí horniny, nedochází ke zvyšování pevnosti. U vzorků alkalicky aktivovaného tufu nebyla nutnost tyto vzorky při zrání otáčet, protože tuhly rovnoměrně v celém svém objemu. U vzorku tuf 200 se začíná při zrání projevovat objemová expanze. Charakteristické u tohoto vzorku je nárůst objemu o 16 %. Tuf byl zkušebně kalcinován i na teplotu 250 °C. U tohoto vzorku došlo k nárůstu objemu v průběhu vytvrzování o 72 % nad původní velikost. U vzorku Tuf 400 se projevuje nárůst

objemu při zrání vzorku o 100 %. Tuf 600 má již nižší napětí, a to o 60 %, jak je uvedeno v tabulce 28. Při míchání vzorků se projevuje vyšší zahřívání směsi, nárůst objemu může souviset se silně exotermní reakcí. Nejvyšší pevností ze všech zkušebních vzorků dosáhl nekalcinovaný fonolit, a to 20 MPa. Tento vzorek byl podroben dalším analýzám. Hmotnostní poměry jednotlivých komponent jsou uvedeny v tabulce 28.

Vzorek	Hmot. poměr V/A	Vykvěty	Teplota (°C) Čas (h)	Pevnost (MPa)	Poznámky
bentonit	1 : 1	ne	60/20 – ot - 40/20	N.A.	rozpraskán, póry
ben 200	1 : 1	ne	60/20 – ot - 40/20	N.A.	rozpraskán, póry
ben 450	1,2 : 1	ne	60/20 – ot - 40/20	N.A.	rozpraskán, póry
ben 700	1 : 1,1	ano	40/20	1,1	hůře zpracovatelný, předčasně utuhnul
fonolit	2,3 : 1	ne	60/20 – ot - 60/6	20,0	jenné póry
fon 200	2,2 : 1	ne	60/20 – ot - 60/6	14,2	kompaktní
fon 450	2,1 : 1	ne	60/20 – ot - 60/4	17,0	kompaktní
fon 700	2,1 : 1	ne	60/20 – ot - 60/4	15,6	kompaktní
ilit	2,2 : 1	ne	60/20	8,4	jenné póry
ilit 200	2,5 : 1	ne	60/20	9,3	kompaktní
ilit 450	1,8 : 1	ne	20/20	8,9	jenné póry
ilit 700	2 : 1	ne	20/20	4,2	rozpadavý

V = vzorek, A = aktivátor, ot = vzorek otočen

N.A. = nebyla provedena analýza

Tab. 28 - Vzorky s přidavkem sodného vodního skla (bez úpravy Ms)

Vzorek	Hmot. poměr V/A	Výkvěty	Teplota (°C) Čas (h)	Pevnost (MPa)	Poznámky
rohovec	2,3 : 1	ano	60/20 – ot - 60/4	7,5	kompaktní
roh 200	2,5 : 1	ano	60/20 – ot - 60/4	14,7	kompaktní
roh 450	2,5 : 1	ano	60/20 – ot - 60/6	8,2	kompaktní
roh 700	2,5 : 1	ne	60/20 – ot - 60/6	11,1	kompaktní
těšínit	2 : 1	ne	60/20 – ot - 60/10	11,0	kompaktní, zvlhěný povrch
těš 200	2 : 1	ne	60/20 – ot - 60/10	8,9	kompaktní, zvlhěný povrch
těš 450	2,2 : 1	ano	60/20 – ot - 60/10	10,9	uvnitř vzorku dutina
těš 700	2,2 : 1	ne	60/20 – ot - 60/10	10,7	uvnitř vzorku dutina
tuf	1,2 : 1	ne	20/20	10,1	kompaktní, bez výraznější expanze
tuf	1,2 : 1	ne	40/20	8,8	kompaktní, bez výraznější expanze
tuf 200	1,2 : 1	ne	40/20	14,5	expanze o 16 %, pórovitý,
tuf 250	1,25 : 1	ne	40/20	N.A.	expanze o 72 %, pórovitý, trhliny
tuf 400	1,3 : 1	ne	40/20	N.A.	expanze o 100 %, pórovitý, trhliny
tuf 600	1,35 : 1	ne	40/20	N.A.	expanze o 60 %, uvnitř vzorku trhliny, na povrchu dutá křusta

V = vzorek, A = aktivátor, ot = vzorek otočen

N.A. = nebyla provedena analýza

Tab. 28 - Vzorky s přidavkem sodného vodního skla (bez úpravy Ms)

### ***11.2 Série vzorků sodné vodní sklo upravený Ms***

Vzorky byly nejprve ponechány zrát při laboratorní teplotě. Za 20 hodin utuhnul pouze vzorek bentonit 700, uvedeno v podkapitole 11.2.1 (viz tab. 30). Ostatní vzorky tuhly až za vyšší než laboratorní teploty. Vzorky měly četnější solné výkvěty, nejvíce ze všech sérií. Vzorky tuhly na 60 °C po dobu 20 hodin. Pokud neutuhly, byly ponechány dozrát při teplotě 40 °C. Tato následně nižší teplota u této série byla zvolena, aby nedocházelo k praskání vzorků. Napěnění u jednotlivých tufů se projevovalo podobně jako při použití sodného komerčního vodního skla, nebo draselného vodního skla.

Vzorek bentonit 700 velmi rychle tuhnul a to již při laboratorní teplotě. Vzorek v této sérii byl zkušebně vystaven vyšší vytvrzovací teplotě. Pevnost se při vystavení vyšším teplotám postupně snižovala. Tento vzorek dosáhl pevnosti 13,5 MPa (viz tabulka 29). Vzorky bentonit 700, které zrály pouze za laboratorní teploty, dosahovaly vyšších pevností (viz tab. 30.) bentonit 450 vykazoval také dobrou pevnost, ale z důvodu rozpraskávání velké části vzorku, byla zvolena jeho vyšší aktivační teplota, tedy 700 °C. Vzorek fonolit byl po měření pevnosti uložen do sáčku a ponechán otevřený. Po určité době se u toho tohoto vzorku projevuje „stmelení“ vzorku. Vzorek je opět kompaktní. Vzorek rohovec za zvýšené teploty netuhnul, k úplnému utužení nedošlo ani po 28 dnech. Vzorek těšinit se po úpravě na měření pevnosti (zabroušení stran) rozpadl. Největší pevnost dosahuje vzorek těšinit 700, a to 46,3 MPa.

Vzorek	Hmot. poměr V/A	Výkvěty	Teplota (°C) Čas (h)	Pevnost (MPa)	Poznámky
bentonit	1,5 : 1	ano	60/20 – ot – 40/20	N.A.	špatně tuhne, rozpraskán
ben 200	1,5 : 1	ano	60/20 – ot – 40/20	12,1	rozpraskán
ben 450	1,67 : 1	ano	60/20, 40/20	21,1	svrchní část drolivá
ben 700	1,4 : 1	ne	60/20, 40/20	13,5	rychle tuhne, kompaktní
fonolit	2,5 : 1	ano	60/20 – ot – 40/20	N.A.	neutuhnul
fon 200	2,5 : 1	ano	60/20 – ot – 40/20	N.A.	neutuhnul
fon 450	2,5 : 1	ano	60/20 – ot – 40/20	5,5	horní část krusia
fon 700	2,4 : 1	ano	60/20 – ot – 40/20	5,8	horní část krusia
ilit	2,62 : 1	ne	60/20 – ot – 40/20	10,4	kompaktní, bez větších pórů
ilit 200	2,75 : 1	ne	60/20 – ot – 40/20	10,6	kompaktní, bez větších pórů
ilit 450	3,66 : 1	ne	60/20 – ot – 40/20	12,6	kompaktní, bez větších pórů
ilit 700	2,5 : 1	ne	60/20	12,7	kompaktní, bez větších pórů
rohovec	3,3 : 1	ano	60/20 – ot – 40/20	N.A.	neutuhnul
roh 200	3,23 : 1	ne	60/20 – ot – 40/20	12,2	jemné póry, svrchní část prasklina
roh 450	3,25 : 1	ne	60/20 – ot – 40/20	26,0	kompaktní
roh 700	3,3 : 1	ano	60/20 – ot – 40/20	13,5	kompaktní
těšnit	3,23 : 1	ne	60/20 – ot – 40/20	N.A.	jemné póry, při sežínutí stran se rozpadl
těš 200	3 : 1	ne	60/20 – ot – 40/20	38,0	jemné póry
těš 450	3,25 : 1	ano	60/20 – ot – 40/20	32,0	kompaktní
těš 700	3,3 : 1	ano	60/20 – ot – 40/20	46,3	kompaktní
tuf	1,44 : 1	ne	40/20	15,7	bez větších pórů, kompaktní
tuf 200	1,46 : 1	ne	40/20	17,5	póry, menší expanze,
tuf 400	1,3 : 1	ne	40/20	N.A.	póry, expanze, rozpraskaný
tuf 600	1,3 : 1	ne	40/20	N.A.	póry, při sežínutí stran se rozpadl

V = vzorek, A = aktivátor, ot = vzorek otočen

N.A. = nebyla provedena analýza

Tab. 29 - Vzorky s přidavkem sodného vodního skla (upravený Ms)

### **11.2.1 Série vzorků bentonit 700**

Na tyto vzorky byly nejprve použity plastové vzorkovnice. Po vyzkoušení správného poměru vodního skla a ověření schopnosti tuhnutí, byly vzorky B1-B10 míchány do kovových formiček. Vzorky B11-B12 byly namíchány do plastových vzorkovnic. Bentonit 700 při reakci se sodným alkalickým aktivátorem s upraveným Ms, vykazoval nejlepší schopnost tuhnutí ze všech vzorků uvedených v této práci. Tyto vzorky tuhly téměř ihned po namíchání. Namíchané vzorky byly ihned po namíchání vloženy do uzavíratelných sáčků. Nezářly tedy v otevřené atmosféře, jak tomu bylo u většiny předešlých vzorků. K této sérii vzorků byly zkušebně přidány plastifikátory. U vzorků s přidavkem Glénia 1 % se doba zpracovatelnosti směsi výrazně neprodlužovala. Doba zpracování směsi se prodloužila až při přidavku glénia v množství 2 %. Další vzorky byly míchány s tímto poměrem plastifikátoru. Při přidavku práškového plastifikátoru se jeví optimální množství Peraminu 1 %. Přidavkem menšího množství tohoto práškového plastifikátoru se doba zpracovatelnosti neprodlužovala. V této sérii byl pokusně vyzkoušen vliv různých zrnitostních frakcí bentonitu na pevnost vzorků. Vzorky, které po 28 dnech rozpraskaly na jednotlivé větší kusy, jsou uvedeny v tabulce 30. Pevnost u těchto vzorků byla měřena na jednotlivých rozpraskaných kusech. U těchto vzorků byla pevnost měřena až po 100 dnech (na rozlámaných úlomcích – viz tab. 30). Při míchání vzorků B5 (frakce  $63 < 125 \mu\text{m}$ ) a B6 (frakce  $> 125 \mu\text{m}$ ) a B7 byla obecně menší spotřeba vodního skla, než u vzorků kombinovaných frakcí, či frakce pod  $63 \mu\text{m}$ . Spotřeba menšího množství skla může souviset s menším měrným povrchem částic a tím menší reaktivností vzorku. U těchto vzorků se i prodloužila zpracovatelnost směsi. Při použití frakce  $< 63 \mu\text{m}$  byla doba zpracování směsi krátká, nejspíše kvůli velkému měrnému povrchu částic. U vzorků B5 (frakce  $63 < 125 \mu\text{m}$ ), B6 (frakce  $> 125 \mu\text{m}$ ) tyto malé reaktivní částice chybí, tudíž proto je doba zpracovatelnosti směsi delší. Vzorky frakce  $< 63 \mu\text{m}$  tuhly téměř okamžitě. Vzorky frakcí ( $< 63 \mu\text{m}$ ), po 28 dní zrání a vystavení okolním podmínkám rozpraskaly, což může to souviset s tím, že ve vzorku jsou jen malé částice a chybí zde kamenivo. V případě použití frakce  $63 < 125 \mu\text{m}$  či frakce  $> 125 \mu\text{m}$  také došlo po 28 dní zrání a vystavení okolním podmínkám k rozpraskání vzorku. Zde je efekt opačný, je zde velké množství velkých částic a malé množství reaktivních malých částic. Před vlastní kalcinací a mícháním směsi byla u bentonitu dodržovaná stejná doba mletí, a to po dobu 50 sekund. Při kombinací frakcí, která vznikla po této době mletí, nedošlo po 28 dnech tvrzení k popraskání. Kombinace frakcí se tedy ukázala jako nejvhodnější. Při zahřívání vzorků B 11, B12 se výrazně snižovala pevnost v tlaku. Jaké je zastoupení kombinace frakcí u bentonitu 700 můžeme nalézt v tab. 12.



Vzorek	Hmot. poměr V/A SP-G,P (%)	Výkřev y	Teplota (°C) Čas (h)	Použitá frakce	Pevnost (Mpa)	Poznámky
B 1	1,15 : 1 / 1P	ne	20/20	< 63 μm	31,5	rozpraskal
B 2	1,15 : 1 / 2G	ne	20/20	< 63 μm	31,7	rozpraskal
B 3	1,1 : 1 / 1P	ne	20/20	< 63 μm	51,3	rozpraskal-28 dní měřen po 100 dnech
B 4	1,11 : 1 / 1P	ne	20/20	< 63 μm	30,4	rozpraskal
B 5	1,2 : 1 / 2G	ne	20/20	63 < 125 μm	32,1	rozpraskal-28 dní měřen po 100 dnech
B 6	1,3 : 1 / 2G	ne	20/20	> 125	28,8	rozpraskal
B 7	1,2 : 1 / 1P	ne	20/20	70 % < 63 μm 30 % 63 < 125 μm	48,3	rozpraskal-28 dní měřen po 100 dnech
B 8	1,23 : 1 / 1P	ne	20/20	kombinace frakcí	26,3	kompaktní
B 9	1,23 : 1 / 2G	ne	20/20	kombinace frakcí	52,8	kompaktní měřen po 100 dnech
B 10	1,29 : 1 / 2G	ne	20/20	kombinace frakcí	26,8	kompaktní
B 11	1,25 : 1 / 2G	ne	60/20 40/20	kombinace frakcí	13,1	kompaktní
B 12	1,23 : 1 / 2G	ano	40/20 70/4	kombinace frakcí	16,6	kompaktní

V = vzorek, A = Aktivátor, SP = množství použitého plastifikátoru v %

G = Glenium, P = Peramin,

Tab. 30 - Vzorky bentonit 700 s přidavkem sodného vodního skla (upravený Ms)

### ***11.2.2 Série vzorků struska***

Protože většina vzorků za laboratorní teploty netuhla, byla na podporu geopolymerní reakce přidána do směsí vysokopecní struska. Vzorky zrály 24 hodin při laboratorní teplotě v otevřené atmosféře, po uplynutí této doby byly vloženy do uzavíratelných PE sáčků, až do doby provádění měření pevnosti. Vzorky byly míchány do plastových vzorkovnic z důvodu menšího dostupného množství strusky. Přidáním strusky došlo u většiny materiálů ke zlepšení kompaktnosti a snížení počtu pórů. Čím více strusky bylo přimícháno do směsí, tím měly vzorky vyšší pevnost, až na pár vzorků, které jsou uvedeny v tabulce 31. Při vyšším obsahu strusky se také výrazně zkracovala doba tuhnutí vzorků. Pro dobré vlastnosti vzorků po přidávku strusky nebyly již tyto vzorky pro snížení výrobních nákladů vystavovány vyšším teplotám. Struska také výrazně snižovala tvorbu solných výkvětů. Po 24 hodinách při přidávku 30 % strusky tuhly téměř všechny vzorky v celém svém objemu. Při 10 % přidávku strusky se schopnost tuhnutí snižovala, do většiny těchto vzorků se dalo rýt nehtem. Po 28 denním zrání byly však tyto vzorky zcela utuhnuté. Při přidávku 10 % strusky se na vzorcích vyskytovalo zvýšené množství solných výkvětů, avšak toto množství bylo mnohem nižší, než při míchání vzorků bez použití strusky u tohoto typu vodního skla. Zkušebně byla míchána také jen struska a aktivátor, vzorek se během tuhnutí zabarvil z šedé do černé barvy. Vzorek je kompaktní, bez pórů, pevnost v tlaku dosahuje téměř 80 MPa. Se zvyšujícím se stupněm kalcinace výchozích hornin narůstá při přidávku stejného množství strusky jejich reaktivita, tím i pevnost. To platí téměř u všech vzorků uvedených v tabulce 31, neplatí to u vzorků tufu, zde dochází k napětí a tím snížení pevnosti. Při přidávku 10 % strusky docházelo u tufů kalcinovaných nad 200 °C, po 28 denním k jejich rozpraskání. U vzorků illitu nedocházelo kalcinací při vyšších teplotách ke zvýšení konečné pevnosti. Při přidávku 10 % strusky dosahoval nejlepších pevností v tlaku bentonit 700, a to 35,3 MPa. Při přidávku 30 % strusky nejlepší pevnosti dosahoval vzorek fonolit 700, a to 68,5 MPa.

Vzorek	Hmot. poměr V/A/S	Výkvěty	Pevnost (MPa)	Poznámky
bentonit	3,3 : 1,9 : 1	ne	N.A.	hůře tuhnul, rozpraskán
bent 200	3,3 : 1,9 : 1	ne	N.A.	hůře tuhnul, rozpraskán
bent 450	10 : 4,8 : 1	ne	N.A.	při povrchu rozpraskán
bent 450	3,3 : 1,9 : 1	ne	N.A.	při povrchu rozpraskán
bent 700	10 : 8,5 : 1	ano	35,3	kompaktní
bent 700	5 : 4,6 : 1	ne	42,5	kompaktní
bent 700	3,3 : 2,6 : 1	ne	53,3	kompaktní
fonolit	10 : 4,7 : 1	ano	N.A.	rozpraskán
fonolit	3,3 : 1,7 : 1	ne	32,9	kompaktní
fon 200	10 : 4,6 : 1	ne	10,9	kompaktní
fon 200	3,3 : 1,7 : 1	ne	38,9	kompaktní
fon 450	10 : 4,5 : 1	ne	26,6	kompaktní
fon 450	3,3 : 1,8 : 1	ne	57,8	kompaktní
fon 700	10 : 4,9 : 1	ano	25,8	kompaktní
fon 700	3,3 : 1,86 : 1	ne	68,5	kompaktní
ilit	10 : 4,2 : 1	ne	10,2	kompaktní
ilit	4 : 1,6 : 1	ano	18,9	kompaktní
ilit 200	10 : 4,4 : 1	ano	12,1	kompaktní
ilit 200	4 : 1,7 : 1	ne	23,2	kompaktní
ilit 450	10 : 5 : 1	ne	10,7	kompaktní
ilit 450	4 : 2 : 1	ano	24,1	kompaktní
ilit 700	10 : 5,5 : 1	ne	11,1	kompaktní
ilit 700	4 : 2 : 1	ne	19,4	kompaktní

V = vzorek, A = aktivátor, S = struska

N.A. = nebyla provedena analýza

Tab. 31 - Vzorky s přidavkem strusky a sodného vodního skla (upravený Ms)

Vzorek	Hmot. poměr V/A/S	Výkvěty	Pevnost (MPa)	Poznámky
rohovec	10 : 4,4 : 1	ne	13,2	kompaktní, bez pórů
rohovec	3,3 : 1,7 : 1	ne	22,1	bez pórů, jemné praskliny boční strany
roh 200	10 : 4,4 : 1	ano	N.A.	rozpraskal
roh 200	3,3 : 1,7 : 1	ano	26,8	kompaktní, jemné praskliny boční strany
roh 450	10 : 4,1 : 1	ano	19,2	kompaktní
roh 450	3,3 : 1,6 : 1	ne	31,5	kompaktní
roh 700	10 : 4,4 : 1	ano	21,6	kompaktní
roh 700	3,3 : 1,7 : 1	ne	21,1	kompaktní
těšnit	10 : 4 : 1	ano	16,6	kompaktní
těšnit	3,3 : 1,6 : 1	ne	35,0	kompaktní
těšnit 200	10 : 4,2 : 1	ano	12,9	kompaktní
těšnit 200	3,3 : 1,6 : 1	ano	32,8	kompaktní, jemné póry
těšnit 450	10 : 4 : 1	ano	21,6	kompaktní
těšnit 450	3,3 : 1,6 : 1	ano	34,4	kompaktní
těšnit 700	10 : 4,5 : 1	ano	19,8	kompaktní
těšnit 700	3,3 : 1,8 : 1	ano	44,7	kompaktní
tuf	10 : 10 : 1	ne	21,3	kompaktní
tuf	3,3 : 3,9 : 1	ne	23,5	jemné praskliny
tuf 200	10 : 10 : 1	ne	N.A.	rozpraskán, póry
tuf 200	3,3 : 3,9 : 1	ne	6,4	napěněný, jemné póry
tuf 400	10 : 8,6 : 1	ne	N.A.	rozpraskán, póry
tuf 400	3,3 : 3,3 : 1	ne	13,4	jemné póry, napěněný
tuf 600	10 : 8,6 : 1	ne	N.A.	rozpraskán
tuf 600	3,3 : 3,3 : 1	ne	19,7	kompaktní
struska	1,66 : 1	ne	79,9	kompaktní

V = vzorek, A = aktivátor, S = struska

N.A. = nebyla provedena analýza

Tab. 31 - Vzorky s přidavkem strusky a sodného vodního skla (upravený Ms)

### ***11.3 Série vzorků s přísávkem Na OH***

Vzorky byly míchány do plastových vzorkovnic o objemu 30ml. Nejprve byl namíchán zkušebně 5 M roztok NaOH. Série vzorků s 5 M roztokem v laboratorních podmínkách netuhla. Následně byly vzorky namíchány znovu a vystaveny teplotám 40 °C, 60 °C po dobu 24 hodin. Vzorky za zvýšených teplot buď netuhly v celém svém objemu, nebo byly sypké. Při druhém pokusu byly jednotlivé vzorky smíchané se 7 M roztokem NaOH. A následný postup byl stejný jako u vzorků s použitím 5 M roztoku. Tuhnutí vzorků bylo rovněž ověřováno v otevřené atmosféře (volné zrání na vzduchu) a uzavřené atmosféře (uzavíratelný PE sáček). Při navýšení koncentrace NaOH (z 5 M roztoku na 7 M roztok), došlo k nepatrnému zlepšení tuhnutí směsí, avšak výsledné vzorky nebyly ani po 28 denním zrání zcela kompaktní, spíše rozpadavé u většiny z nich nešla měřit pevnost v tlaku. Na povrchu většiny vzorků se během zrání vytvářely četné solné výkvěty. Pevnost v tlaku byla změřena pouze u vzorku bentonit 450 (4,7 MPa, V:A=1,5:1) a bentonit 700 (5,1 MPa, V:A=1,6:1). Tyto vzorky při pokojové teplotě netuhly, k utuhnutí došlo až za zvýšené teploty (60°C/24h, 40°C/10h - otevřená atmosféra). Po vystavení této teplotě byly uzavřeny do PE sáčků, až do doby měření pevnosti.

### ***11.4 Série vzorků s přísávkem draselného vodního skla***

Před mícháním těchto vzorků byl použit draselný aktivátor v práškové podobě, ten byl následně upraven rozpuštěním v destilované vodě v poměru 60 : 40 (K-aktivátor : voda). Aktivátor byl dodán firmou VUSTAH Brno. Namíchané směsi byly nejprve vystaveny laboratorní teplotě. Při této teplotě utuhly v celém svém objemu vzorky tuf, tuf 200, illit 700, bentonit 700. Ostatní vzorky bylo nutno pro vyzrání vzorku vystavit během zrání zvýšené teplotě. Na tyto série vzorků byly použity 80ml plastové vzorkovnice. Kovová forma byla použita u nekalcinovaného tufu. U žádného vzorku v této sérii se netvořily solné výkvěty. bentonit 700 s podílem draselného skla, velmi rychle tuhne a při míchání směsi se dělají ve vzorku hrudky. Z tohoto důvodu byl přimíchan ke vzorku zkušebně práškový Peramin a tekuté Glenium. Přidáním těchto plastifikátorů se doba zpracovatelnosti směsi nepatrně prodloužila, ale výsledné vzorky jsou rozsypavé. Zvyšující kalcinace výchozích materiálů nevedla k velkému nárůstu pevností- v případě fonolitu jen asi o 2 MPa. Nejvyšší pevnosti v této sérii dosáhl vzorek fonolit 700, a to 15,8 MPa (tab. 32). Vzorky s draselným aktivátorem nebyly díky dobré schopnosti tuhnutí za zvýšené teploty v plastové vzorkovnici otáčeny.

U vzorku tuf 200 se při tuhnutí projevuje nárůst objemu o 19 %. Tuf 400 vykazoval dvojnásobný nárůst objemu oproti původní velikosti. Tuf 600 vykazoval menší expanzi hmoty. U všech těchto vzorků se projevuje jejich vyšší zahřívání při jejich míchání.

Vzorek	Hmot. poměr V/A	Výkvěty	Teplota (°C) Čas (h)	Pevnost (MPa)	Poznámky
bentonit	1,65 : 1	ne	20/20	N.A.	hůře tuhne, praskliny
bent 200	1,65 : 1	ne	20/20	N.A.	hůře tuhne, praskliny
bent 450	1,65 : 1	ne	20/20	N.A.	předčasně tuhne, rozšypavý
bent 700	1,65 : 1	ne	20/20	N.A.	předčasně tuhne, rozšypavý
fonolit	2,5 : 1	ne	60/20, 40/10	13,8	kompaktní, jemné praskliny
fon 200	2,5 : 1	ne	60/20, 40/10	14,6	kompaktní
fon 450	2,3 : 1	ne	60/20, 40/5	14,8	kompaktní, jemné praskliny
fon 700	2,3 : 1	ne	60/20, 40/5	15,8	kompaktní
illit	2 : 1	ne	60/20	12,9	kompaktní
illit 700	2,4 : 1	ne	20/20	4,6	vzorek je drolivý
rohovec	2,4 : 1	ne	60/20, 40/10	10,9	jemné póry
roh 200	2,4 : 1	ne	60/20, 40/10	10,8	jemné póry
roh 450	2,4 : 1	ne	60/20, 40/10	13,1	jemné póry
roh 700	2,4 : 1	ne	60/20, 40/10	12,8	jemné póry
těšnit	2,38 : 1	ne	60/20, 40/10	11,8	kompaktní
těš 200	2,4 : 1	ne	60/20, 40/10	8,5	kompaktní
těš 450	2,45 : 1	ne	60/20, 40/10	8,4	kompaktní, jemné praskliny
těš 700	2,45 : 1	ne	60/20, 40/10	13,0	kompaktní
tuf	1,25 : 1	ne	20/20	10,4	kompaktní
tuf	1,25 : 1	ne	40/20	6,0	jemně pórovitý
tuf 200	1,1 : 1	ne	20/20	6,5	svrchní část vzorku drolivá
tuf 200	1,1 : 1	ne	40/20	7,9	pórovitý, svrchní část křusta
tuf 400	1 : 1	ne	20/20	N.A.	pórovitý, expanze
tuf 600	1 : 1	ne	20ú20	N.A.	pórovitý, expanze

V = vzorek, A = aktivátor, S = struska

N.A. = nebyla provedena analýza

Tab. 32 - Vzorky s přidavkem draselného aktivátoru

## 12 Stanovení prvků a množství vyluhovatelných solí

Protože jedním ze známých problémů s použitím alkalicky aktivovaných materiálů je tvorba solných výkvětů při jejich použití ve venkovních podmínkách, bylo zjišťováno u vybraných materiálů množství solí, uvolnitelných ve vodním prostředí z nadrceného materiálu. Vyluhování probíhalo za stejných podmínek, jaké určuje vyhláška 383/2001 Sb., tj. 24 hodin třepání při poměru P:K 1:10. Tabulka 33 ukazuje koncentraci solí v takto připraveném výluhu. Podrobnosti viz kapitola 8.4. Přídavkem strusky dochází ke zvyšování pH ve výluhu a ke snižování množství solí uvolněných do roztoku. Stanovení prvků ve výluhu je v tab. 34. Koncentrace Pb, Cr, Cd byly porovnány s třídami vyluhovatelnosti. Pro Pb je limit - třída I = 0,05 ppm, třída II = 1 ppm a třída III = 5 ppm. Pro Cr je limit – třída I = 0,05 ppm, třída II = 1, třída III = 7. Pro Cd je limit - třída I = 0,004, třída II = 0,1 ppm a třída III = 0,5 ppm. Třídy vyluhovatelnosti jsou uvedeny ve vyhlášce MŽP č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. Ani jedna koncentrace z těchto tří prvků nebyla nad mez stanovenou v této vyhlášce.

Vzorek	Koncentrace solí ve výluhu (%)	pH výluhu
bent 700	0,49	11,46
bent 700 <b>30S</b>	<b>0,33</b>	12,42
fonolit	0,25	10,52
fon 700 <b>30S</b>	<b>0,26</b>	12,02
illit 450	0,58	10,29
illit 450 <b>30S</b>	<b>0,41</b>	11,59
roh 450	0,43	10,46
roh 450 <b>30S</b>	<b>0,23</b>	11,58
těš 700	0,32	10,68
těš 700 <b>30S</b>	<b>0,17</b>	11,60
tuf	0,53	10,68
tuf 600 <b>30S</b>	<b>0,39</b>	10,95
<b>struska</b>	0,21	12,30

Tab. 33 – Koncentrace solí ve výluzích z geopolymérů

<b>Prvek</b>	<b>těšínit 700 (ppm)</b>	<b>těšínit 700 30S (ppm)</b>
<b>Na</b>	OR	OR
<b>Mg</b>	0,97	1,18
<b>Al</b>	0,59	0,97
<b>P</b>	0,52	0,2
<b>S</b>	6.84	24,06
<b>Ca</b>	3,46	16,24
<b>Cd</b>	0,000012	0,000016
<b>Cr</b>	0,0001	0,0001
<b>Pb</b>	0,0002	0,0009

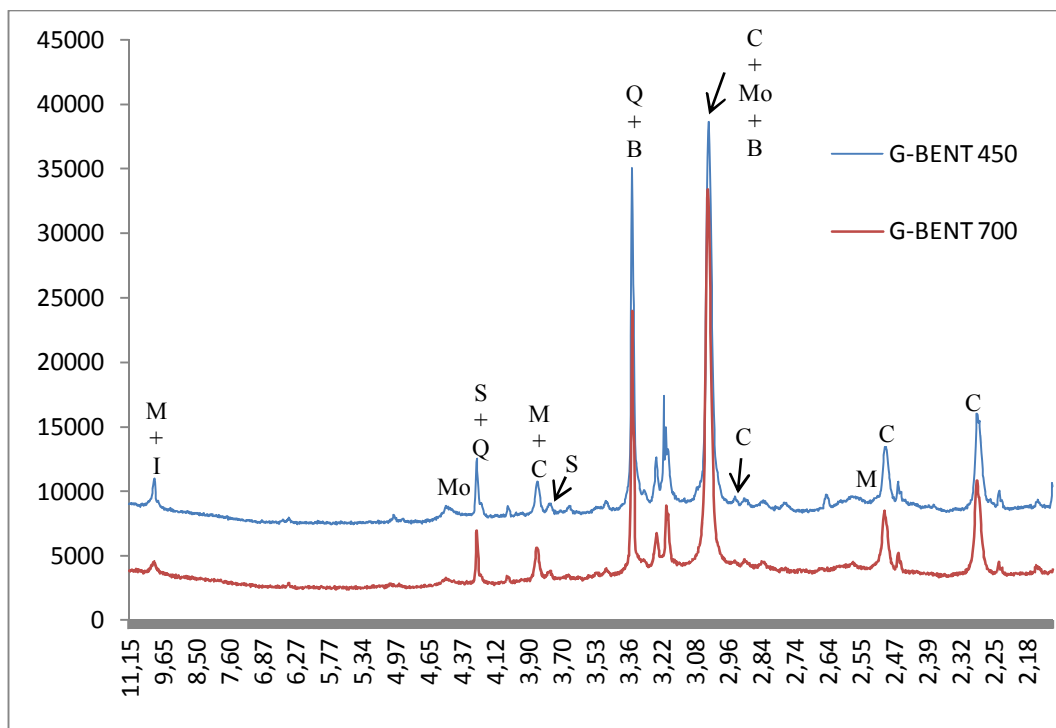
Tab. 34 – Stanovení prvků ve výluhu z geopolymérů Těšínit 700, Těšínit 700 30S.  
OR – množství vyšší než stanovitelné použitou metodou (ICP-MS)

## ***13 Difrakční záznamy vybraných geopolymerních materiálů***

### ***13.1 Difrakční záznamy bentonitů***

Z rtg difrakčních záznamů geopolymérů na bázi bentonitu je patrné, že v geopolyméru z bentonitu kalcinovaného na 450 °C oproti bentonitu kalcinovanému na 700 °C je relativně vyšší podíl montmorillonitu a illitu a nevýrazně více kalcitu, což lze vysvětlit částečným rozkladem těchto minerálů při 700 °C. Úbytek sanidinu (Obr. 34) nelze vysvětlit jeho rozkladem, ale relativním nabohacením geopolymerní směsi o produkty polymerizace z rozpuštěné části dehydratovaných jílových minerálů a kalcitu.

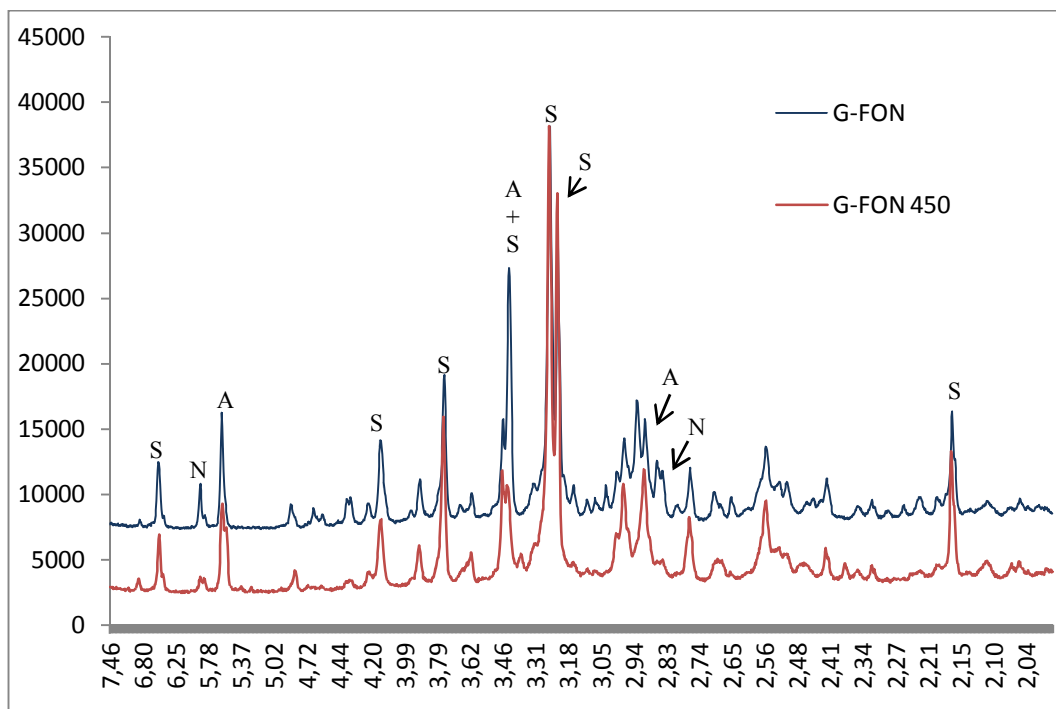




Obr. 34 – Difrakční záznam alkalicky aktivovaných vzorků bent 450 a bent 700, M-muskovit, C-kalcit, Mo-montmorillonit, I-illit, Q-křemen, S-sanidin

### 13.2 Difrakční záznamy fonolitů

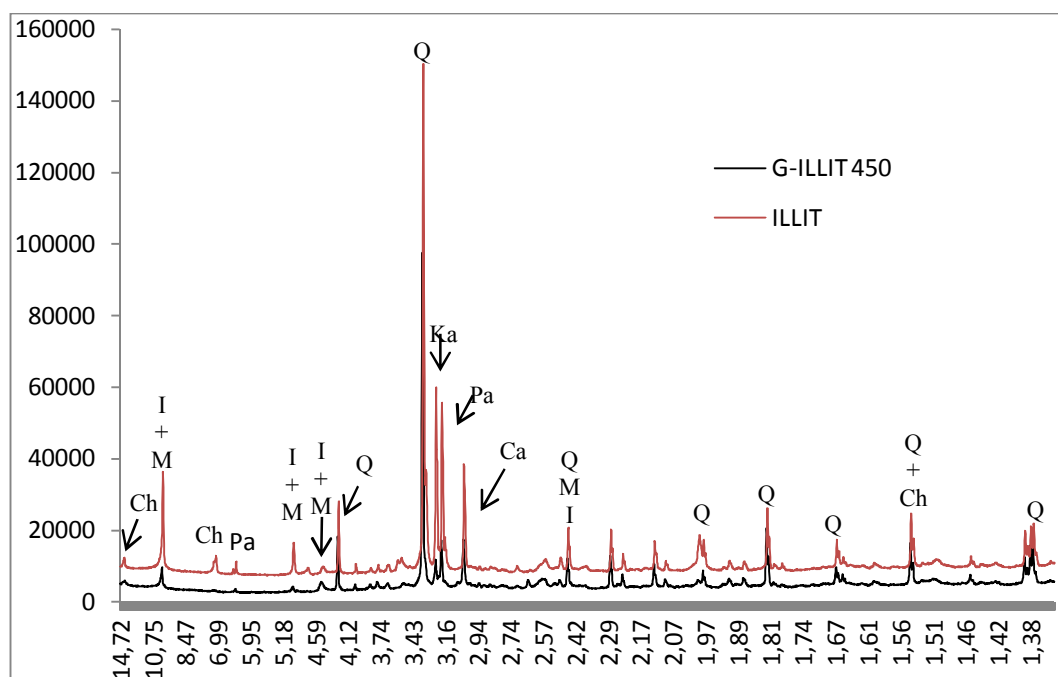
Z rtg difrakčních záznamů je patrné, že v geopolymery z fonolitu se zvyšující se teplotou kalcinace ubývá analcimu a natrolitu (obr. 35).



Obr. 35 - Difrakční záznam alkalicky aktivovaných vzorků fonolit a fonolit 450, S – sanidin, N – natrolit, A - analcim

### 13.3 Difrakční záznamy illitů

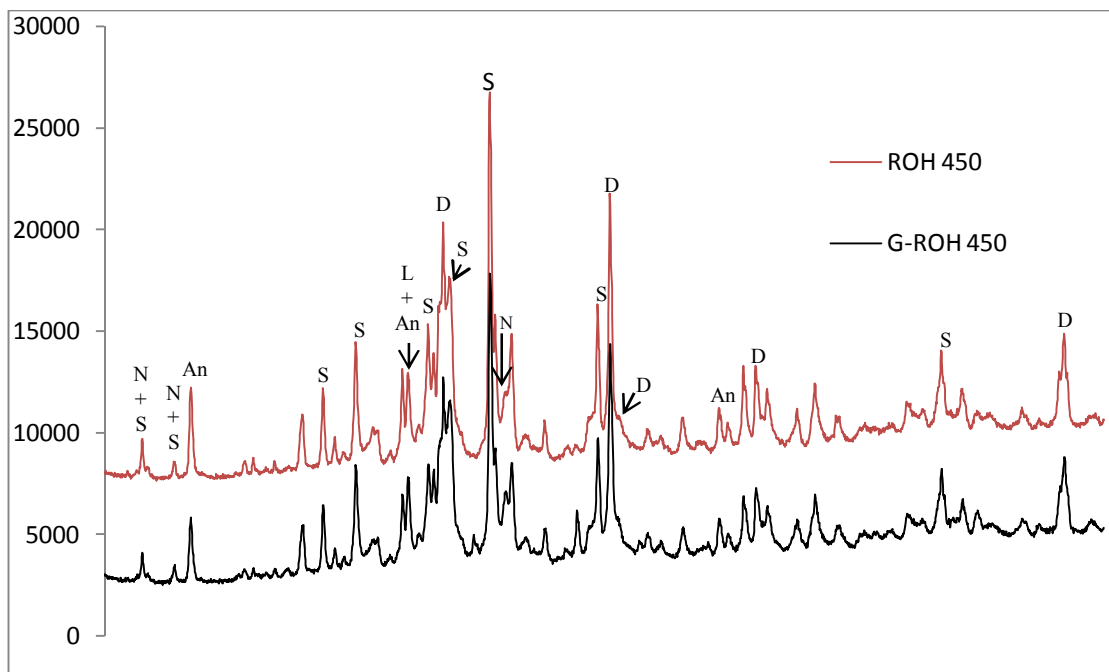
Na obr. 36 jsou srovnány difrakční záznamy nekalcinovaného illitu a alkalicky aktivovaného vzorku illit 450. Ze záznamu je patrné, že v alkalicky aktivovaném illitu 450 klesá relativní zastoupení chloritu, illitu, muskovitu, kalcitu.



Obr. 36 - Difrakční záznam alkalicky aktivovaného vzorku illit 450, I-illit, M-muskovit, Q-křemen, Ka-anortoklas, Pa-albit, Ca-kalcit (pokud je v legendě uvedeno G – jedná se o geopolymer, pokud je zde jen zkratka suroviny, jedná se o pomletou surovinu).

### 13.4 Difrakční záznamy rohovců

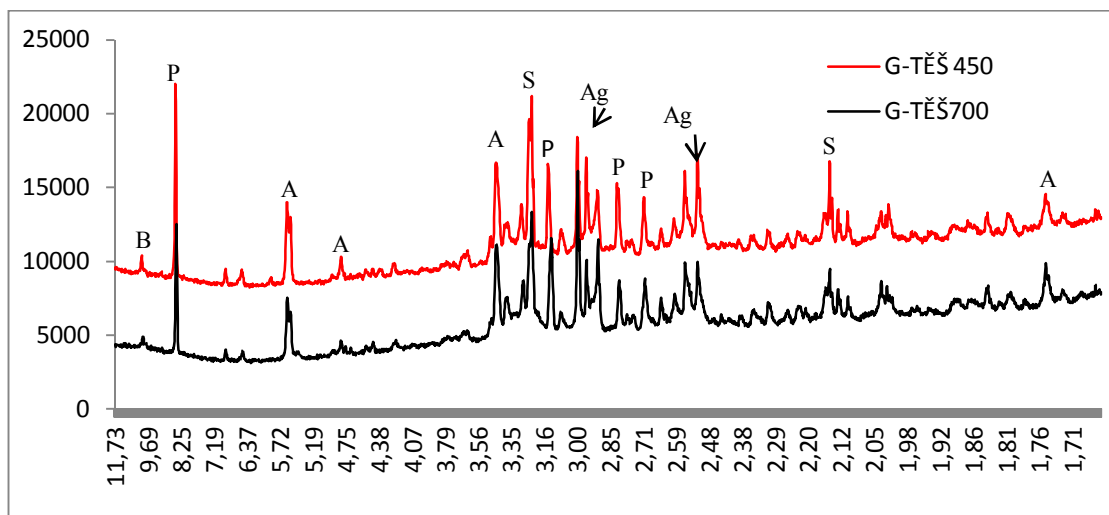
Na obr. 37 jsou srovnány difrakční záznamy kalcinovaného rohovce a alkalicky aktivovaného vzorku rohovec 450. Ze záznamu vyplývá, že v alkalicky aktivovaném rohovci 450 je natrolit v nepatrně menším množství. Ve srovnání s nekalcinovaným materiálem klesají i píky analcimu a leucitu v uvedeno v kapitole 10.4.1.



Obr. 37 – Difrakční záznam alkalicky aktivovaného vzorku Rohovec 450, An-analcim, S-sanidin, N-natrolit, D-diopsid, L-leucit (pokud je v legendě uvedeno G – jedná se o geopolymer, pokud je zde jen zkratka horniny, jedná se o horninu).

### 13.5 Difrakční záznamy těšinitů

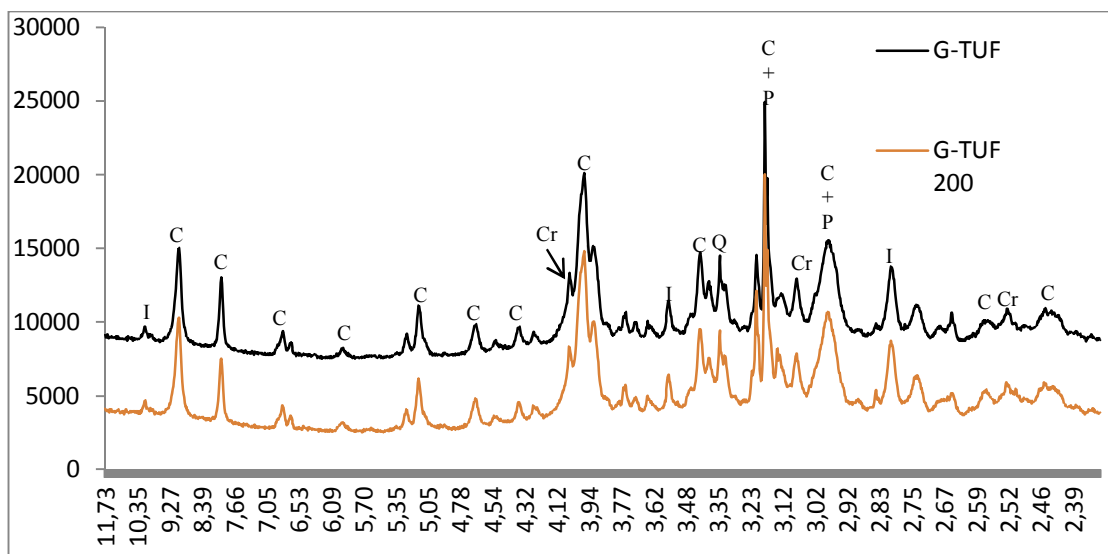
U těchto alkalicky aktivovaných materiálů jsou píky natrolitu nižší a u geopolymeru z těšinitu kalcinovaného na 450 i 700 °C mizí (obr. 38). V porovnání s výchozí kalcinovanou horninou se v geopolymerech z nich připravených zvyšují píky analcimu. Může souviset se zráním alkalicky aktivovaného materiálu, při kterém (možná i v důsledku vyšší teploty při zrání) dochází ke krystalizaci původně amorfního produktu geopolymerní reakce – prekurzoru zeolitu (Škvára, 2007).



Obr. 38 – Difrakční záznam vzorku těšínit 450 a vzorku těšínit 700, B – biotit, P-pargasit, S-sanidin, A-analcim, N-natrolit, Ag-augit

### 13.6 Difrakční záznamy tufů

Difrakční záznamy alkalicky aktivovaných tufů (obr. 39) jsou podobné se záznamy výchozích hornin (obr. 39).



Obr. 39 – Difrakční záznam vzorku Tuf a vzorku Tuf 200, I-illit, C-klinoptilolit, Cr-cristobalit, P-plagioklas, Q-křemen

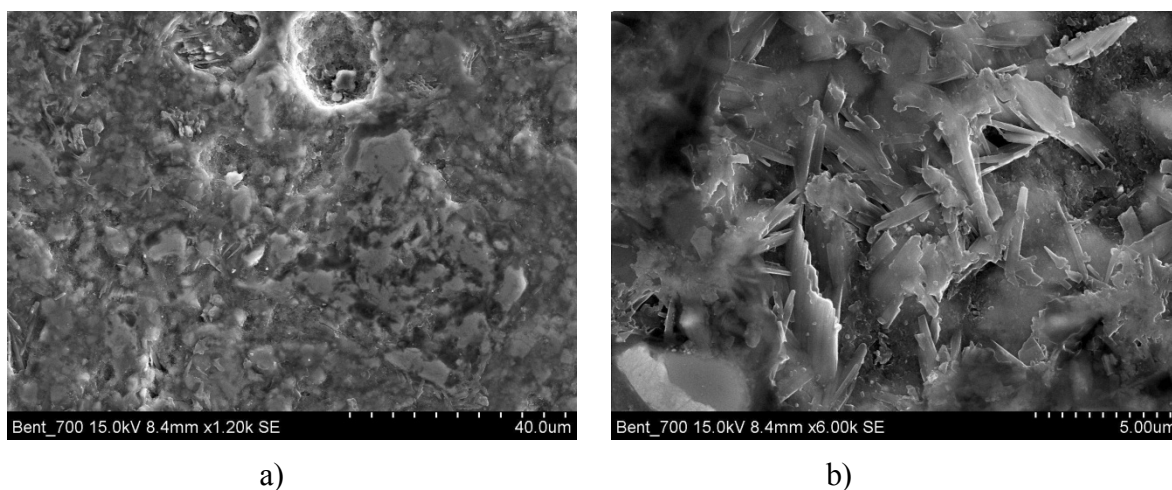
## 14 Skenovací elektronová mikroskopie vybraných geopolymerních vzorků (SEM)

Vybrané vzorky, které dosahovaly dobrých pevnostních parametrů, byly zkoumány na SEM s připojeným ED analyzátozem, ke zjištění reakčních produktů a zapojení horninových komponent do geopolymerní matrice.

### 14.1 Vzorek bentonit 700

Vzorek dosáhl pevnosti v tlaku 26,8 MPa. Tuhnul v laboratorní teplotě. Zastoupení jednotlivých komponent je uvedeno v tabulce 30 v kapitole 11.2.1. Obr. 40a dokumentuje stavbu vzniklého geopolymery, tvořenou zrnny montmorillonitu a kalcitu v geopolymerní matici (oproti zrnům těchto minerálů se v SE jeví tmavší). Na obr. 40b je při větším zvětšení

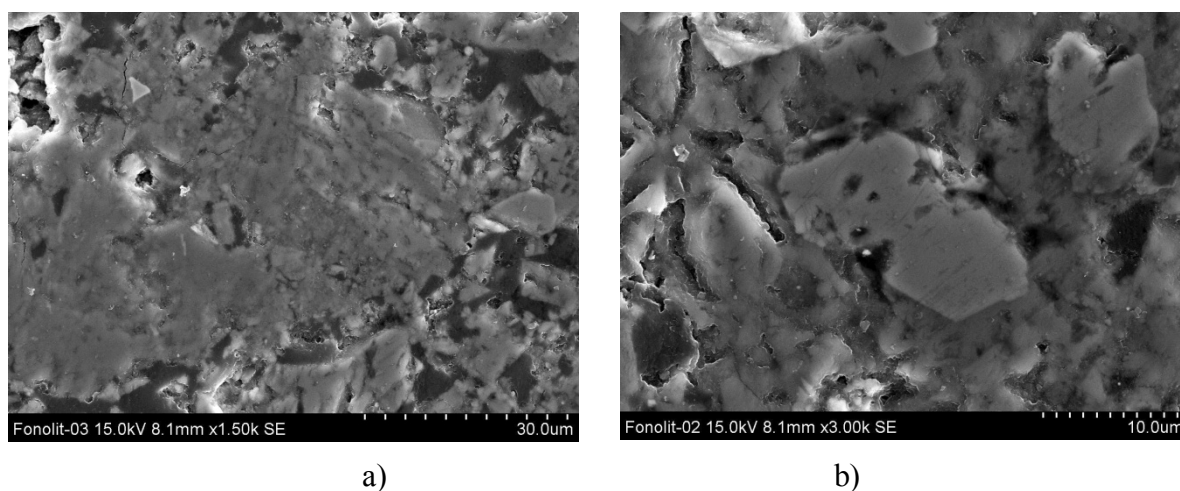
vidět detail agregátu listkovitých až jehličkovitých zrn montmorillonitu v geopolymerní matrici.



Obr. 40 - SEM snímky vzorku bentonit 700 (nábrus) - a) směs montmorillonitu a kalcitu v geopolymerní matrici; b) detail geopolymerní matrice s listkovitými krystaly montmorillonitu

#### 14.2 Vzorek fonolit

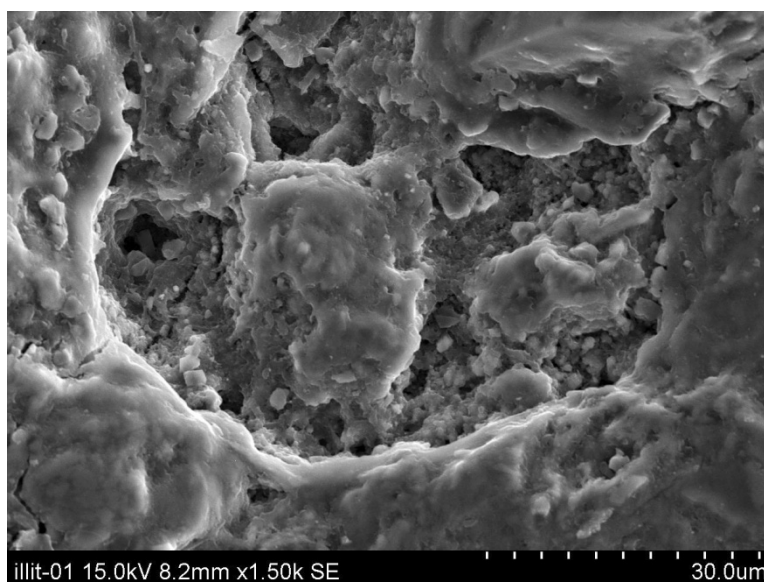
Vzorek nekalcinovaného fonolitu, aktivovaný neupraveným sodným sklem dosáhl po 28 denním zrání pevnosti v tlaku 20 MPa. Vzorek byl vystaven teplotě 60 °C po dobu 20 hodin; následně zrál při laboratorní teplotě. Zastoupení jednotlivých komponent je uvedeno v tabulce 28. Na obr. 41a můžeme spatřit SEM snímek struktury fonolitu. Černé partie je pryskyřice. Velké zrno na středu obr. 41b je augit, obklopený geopolymerní hmotou vzniklou z analcimu a natrolitu. Přítomna jsou také zrna albitu.



Obr. 41 SEM snímky vzorku fonolitu (nábrus) - a) struktura alk. aktivovaného fonolitu; b) zrna augitu v geopolymerní matrici.

### **14.3 Vzorek illit 450**

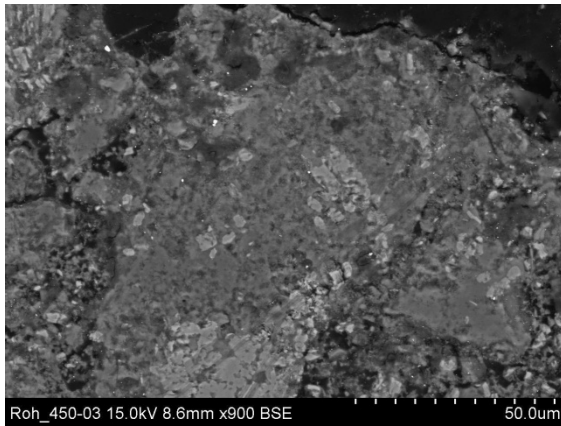
Tento vzorek dosáhl po 28 denním zrání pevnosti v tlaku 12,5 MPa. Vzorek nejprve zrál při teplotě 60 °C po dobu 20 hodin, poté dalších 20 hodin při 40 °C. Zastoupení jednotlivých komponent je uvedeno v tabulce 29. Charakter povrchu alkalicky aktivovaného vzorku illit 450 naznačuje, že zde došlo ke vzniku hojné geopolymerní matrice, která se v SEM jeví jako kolomorfní masa, uzavírající vízeměně izometrická zrna částečně zreagovaného illitu..



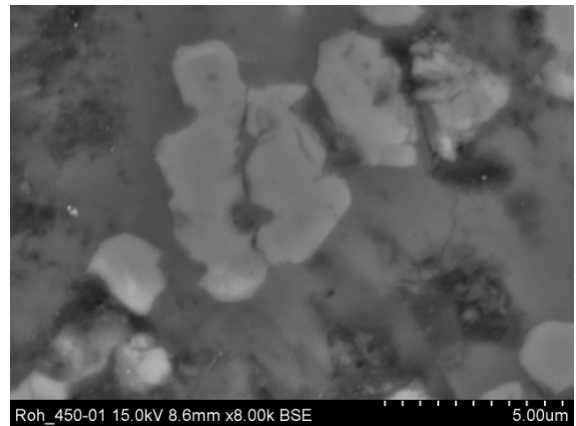
Obr. 42 – SEM vzorku illit 450 (nábrus) - mikrogranulární geopolymerní matrice

### **14.4 Vzorek rohovec 450**

Vzorek rohovec 450 dosáhl po 28 denním zrání pevnosti v tlaku 26,0 MPa. Vzorek nejprve zrál při teplotě 60 °C po dobu 20 hodin, poté dalších 20 hodin při 40 °C. Zastoupení jednotlivých komponent je uvedeno v tabulce 29. Na obr. 43a je SEM snímek struktury rohovce. Tmavé partie je pryskyřice. Na obr. 43b velké zrno uprostřed snímku představuje pyroxen, obklopený geopolymerní matricí.



a)

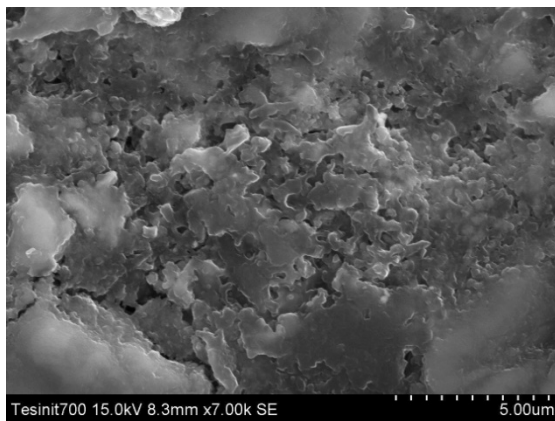


b)

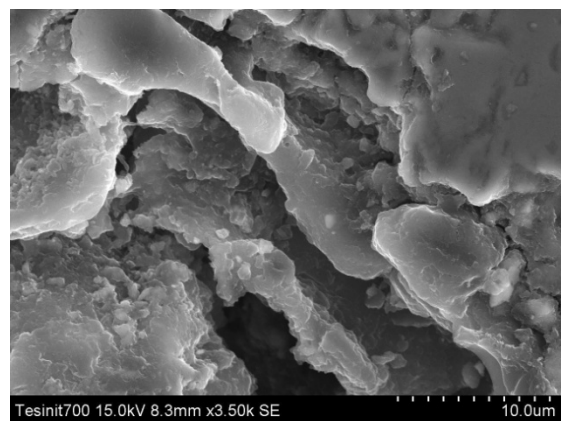
Obr. 43 SEM snímky vzorku rohovec 450 (nábrus) - a) struktura vzorku Rohovec 450; b) zrno pyroxenu (světlejší fáze), obklopené geopolymerní matricí

#### 14.5 Vzorek těšínit 700

Tento vzorek dosáhl po 28 denním zrání pevnosti v tlaku 46,3 MPa. Tato pevnost byla nejvyšší ze všech vzorků (bez strusky). Vzorek nejprve zrál při teplotě 60 °C po dobu 20 hodin, poté dalších 20 hodin při 40 °C. Poměr komponent je 3,3 : 1 (V:A), jak je uvedeno v tabulce 29. Na obr. 44a a v detailu na obr. 44b je dokumentována mikrogranulární struktura tohoto alkalicky aktivovaného vzorku.



a)



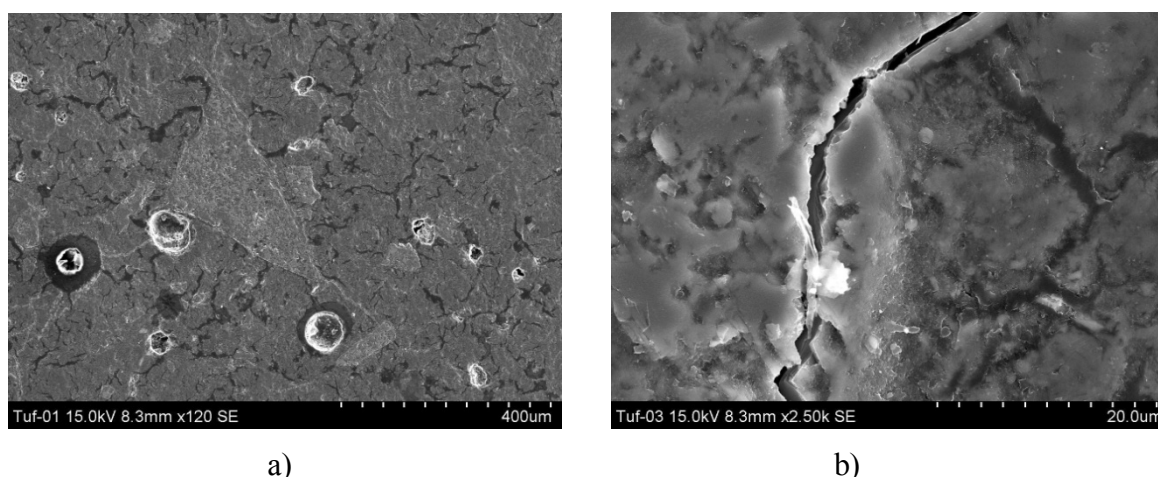
b)

Obr. 44 SEM snímky vzorku těšínit 700 (nábrus) - a) struktura vzorku; b) detailnější snímek geopolymerní struktury vzorku

#### 14.6 Vzorek tuf

Tento vzorek dosáhl po 28 denním zrání pevnosti v tlaku 15,7 MPa. Vzorek nejprve zrál při teplotě 40 °C po dobu 20 hodin. Následně již zrál při laboratorní teplotě. Zastoupení

jednotlivých komponent je uvedeno v tabulce 29.. Obr. 45a ukazuje charakter struktury alkalicky aktivovaného tufu, v níž jsou pozorovatelná ostrohranná zrna klinoptilolitu a křemene, která mají oproti jemnozrnné geopolymerní matici vystupující reliéf. Patrné jsou také četné mikrotrhlinky, které pravděpodobně vznikly až v době zrání vzorku. Na povrchu se zdál být vzorek kompaktní. Obr. 45b ukazuje detailnější pohled na trhlinu v geopolymerní matici. Klinoptilolit má více Al než matrice. Matrice je obohacena Si z křemene a Al z aktivátoru. Zbytkový gel obsahuje hodně Si.



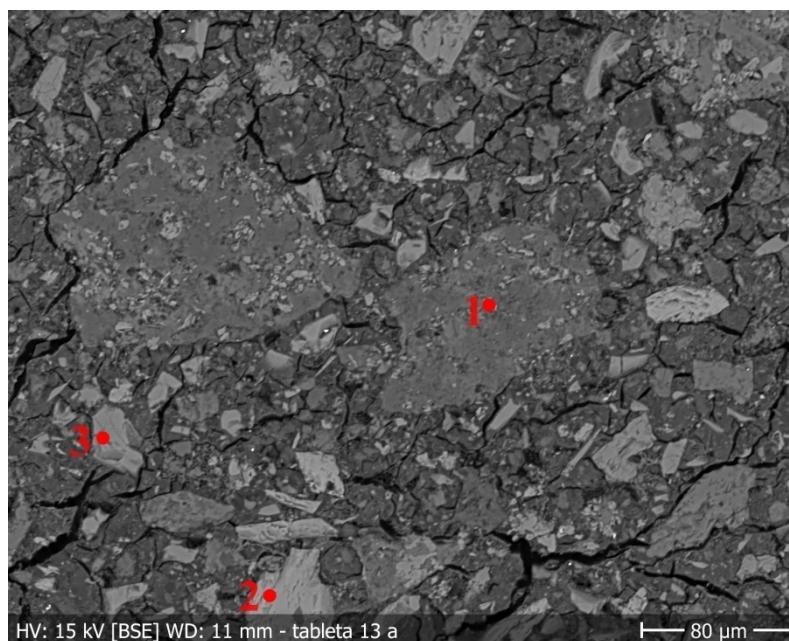
Obr. 45 – SEM snímky vzorku tuf (nábrus) - a) ostrohranný střep klinoptilolitu; b) detail trhliny ve struktuře vzorku tuf

## 15 Elektronová mikroskopie vybraných vzorků

### 15.1 Vzorek rohovec 450 S

Ke vzorku rohovec 450 30 S byla přidávána struska. Vzorek má následující poměr komponent 3,3:1,6:1 (V/A/S), uvedeno v tabulce 31 v kapitole 11.2.2. Vzorek tuhl 24 hodin při laboratorní teplotě (otevřená atmosféra), po uplynutí této doby byl vložen do uzavíratelného PE sáčku, až do doby provádění měření pevnosti. Vzorek dosáhl po 28 denním zrání pevnosti v tlaku 31,5 MPa. Patrné jsou také četné mikrotrhlinky viz obr. 46, které pravděpodobně vznikly až v době zrání vzorku. Mohla je způsobit struska, která může způsobit částečné smrštění vzorků. Makroskopicky trhliny na povrchu vzorku pozorovatelné nebyly. EDX analýza je uvedena v tab. 35.





Obr. 46 - BSE snímek rohovec 450 30S, jednotlivá čísla odpovídají analýzám v tab. 35

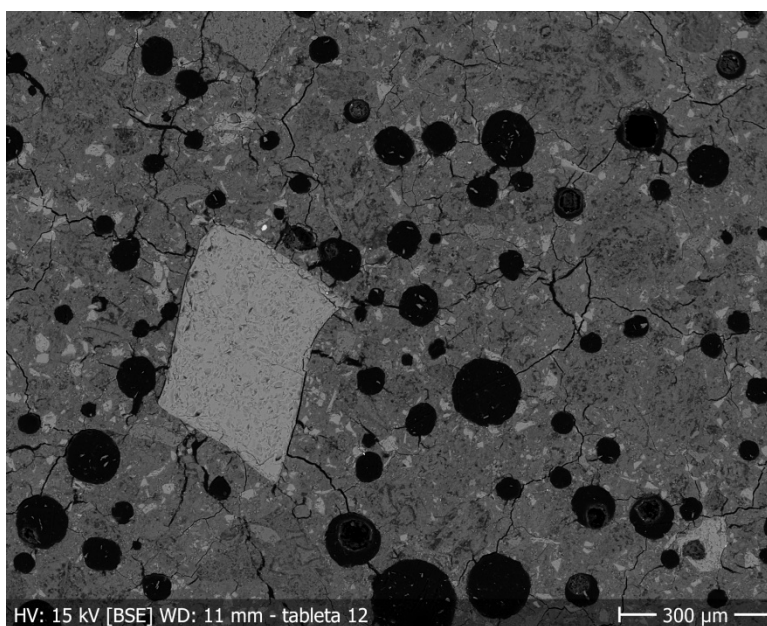
minerál	albit	amfibol	struska	minerál	albit	amfibol	struska
<b>bod</b>	1	2	3	<b>bod</b>	1	2	3
<b>SiO<sub>2</sub></b>	68,9	35,91	36,45	<b>Si<sup>4+</sup></b>	3,02	5,75	1,69
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	3,72	0,56	<b>Ti<sup>4+</sup></b>	-	0,45	0,02
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21,15	14,36	9,63	<b>Al<sup>3+</sup></b>	1,09	2,71	0,53
<b>FeO</b>	-	24,35	-	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	-	3,26	-
<b>MgO</b>	-	3,69	13,68	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	-	0,88	0,95
<b>CaO</b>	0,50	11,23	35,81	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	0,02	1,93	1,78
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,56	1,93	0,45	<b>K<sup>+</sup></b>	0,03	0,39	0,03
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	6,93	1,77	0,84	<b>Na<sup>+</sup></b>	0,59	0,55	0,08
<b>Σ oxidů</b>	98,04	96,96	97,42	<b>Σ kat.</b>	4,75	15,92	5,08
<b>Σ O</b>	-	-	-		8	15	7

Tab. 35 – Výsledky EDX analýzy rohovec 450 30S

### 15.2 Vzorek tuf 30 S

Ke vzorku tuf 600 30 S byla přidávána struska. Vzorek má následující poměr komponent: 3,3 : 3,9 : 1 (V/A/S), uvedeno v tabulce 31. Při míchání směsi vzorky tuří vykazovaly vyšší spotřebu aktivátoru. Při přidavku strusky se podíl spotřeby aktivátoru ještě navýšil. Tento vzorek tuhl 24 hodin v otevřené atmosféře, po uplynutí této doby byl vložen do uzavíratelného PE sáčku až do doby provádění měření pevnosti. Vzorek dosáhl po 28 denním zrání pevnosti v tlaku 19,7 MPa. Patrné jsou také četné mikrotrhlky a póry obr. 47, které

pravděpodobně vznikly až v době zrání vzorku. Trhliny mohla způsobit struska, která způsobuje smrštění vzorků, možný je také únik CO<sub>2</sub>. Výsledky EDX analýz jsou v tab. 36.



Obr. 47 - BSE snímek tuftu 600 30S, trhliny a póry ve vzorku  
(zrno uprostřed snímku struska)

minerál	živec	živec	struska	ilmenit	minerál	živec	živec	struska	ilmenit
<b>SiO<sub>2</sub></b>	58,97	58,50	35,62	-	<b>Si<sup>4+</sup></b>	2,64	2,60	1,69	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	-	0,56	49,16	<b>Ti<sup>4+</sup></b>	-	-	0,02	0,94
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	26,13	27,08	9,43	-	<b>Al<sup>3+</sup></b>	1,38	1,42	0,53	-
<b>FeO</b>	-	-	-	45,92	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	-	-	-	0,98
<b>MnO</b>	-	-	-	1,51	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	-	-	-	0,03
<b>MgO</b>			12,70	3,05	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	-	-	0,90	0,12
<b>CaO</b>	8,09	8,76	35,45	-	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	0,30	0,42	1,80	-
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,32	0,30	0,25	-	<b>K<sup>+</sup></b>	0,02	0,02	0,02	-
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	5,45	5,77	1,84	-	<b>Na<sup>+</sup></b>	0,47	0,50	0,17	-
<b>Σ oxidů</b>	98,96	100,41	95,85	99,64	<b>Σ kat.</b>	4,9	4,96	5,13	2,07
					<b>Σ O</b>	8	8	7	

Tab. 36 – Výsledky EDX analýzy tuftu 600 30S

## 16 *Diskuze výsledků*

V mé diplomové práci jsem experimentálně vyzkoušel výrobu alkalicky aktivovaných materiálů ze surovin, které jsou méně kvalitní než metakaolin. Alkalickou aktivací jsem zpracovával dvě skupiny alternativních materiálů. První skupina materiálů (illit, bentonit) byla tvořena převážně jílovými minerály (illit, montmorillonit, beidellit). Druhá skupina těchto materiálů (fonolit, těšínit, rohovec a klinoptilolitový tuf), představují horniny se zvýšeným obsahem zeolitů (analcimu, natrolitu, klinoptilolitu).

Protože v původním stavu tyto suroviny alkalickou aktivací nezískaly podle předpokladu potřebnou pevnost, bylo přistoupeno k jejich tepelné úpravě vyžiháním (kalcinací). Účelem kalcinace bylo zvýšení rozpustnosti reaktivních aluminosilikátů v silně alkalickém prostředí jejich dehydroxylací. Protože výroba alkalicky aktivovaných hornin by měla být ekologicky a ekonomicky výhodnější náhradou nejen cementu, ale i geopolymery na bázi metakaolinu, byly zkoušeny nižší teploty kalcinace horninové suroviny, než je používána u výroby metakaolinu, tj. než 750 °C, konkrétně 200, 450, 600, 700 °C. Tyto teploty byly zvoleny na základě provedených termálních analýz, i když je nutno poznamenat, že vzhledem k polyminerální povaze je obtížné stanovit optimální kalcinační teplotu (teploty). Změny minerálního složení jsem sledoval pomocí RTG difraktometrie. Ta ukázala, že zatímco u hlavních horninotvorných minerálů (živce, křemen, pargasit) nedošlo k žádným změnám, postupné snižování intenzity až vymizení RTG-difrakčních linií bylo možné pozorovat u všech zeolitů, zejména pak u natrolitu. Přesné kvantitativní stanovení těchto změn však nebylo vzhledem k nutnosti dvojího provedení analýzy (bez vnitřního standardu, s vnitřním standardem) pomocí Rietveldova vypřesňování možné u tak velkého počtu vzorků provést.

Difrakční analýze byly podrobeny i produkty alkalické aktivace (geopolymery). Vznik nových krystalických fází při nich zaznamenán nebyl; produkty dehydratace a následné geopolymery jsou amorfní, což souhlasí s výsledky autorů, kteří se změnami fázového složení při geopolymeraci zabývali (např. Davidovits 2008; Škvára 2007).

Ve shodě s výsledky optického studia výchozích surovin a RTG-difraktometrie jsou i výsledky analýzy vybraných hornin pomocí elektronové mikroanalýzy (SEM-EDX), které pomohly upřesnit složení některých horninotvorných minerálů (živce, amfiboly, pyroxeny), avšak u zeolitů byly získány výsledky pouze semikvantitativní, což je dáno obsahem zeolitové vody a dalších při analýze těkajících složek, zejména sodíku. Alkalické prostředí nezbytné pro geopolymeraci bylo zajištěno čtyřmi typy alkalických aktivátorů. Použito bylo sodné vodní sklo, které je běžně dostáno v obchodní síti a má silikátový modul  $M_s = 1,61$ , dále sodné

vodní sklo se silikátovým modulem upraveným přídatkem NaOH na  $M_s = 1,11$ . Jako třetí aktivátor byl použit 7 M vodný roztok NaOH. Posledním typem použitého aktivátoru bylo draselné vodní sklo. Jako nevhodný aktivátor se v těchto experimentech ukázal samotný louh (5 M a 7 M roztok NaOH). Vzorky v tomto případě netuhnuly nebo byly rozsypavé jak po zrání při pokojové teplotě, tak po zrání při zvýšené teplotě (60 °C po dobu 20 hodin). Pevnost byla měřena v této sérii pouze u dvou vzorků, kde dosahovala 5 MPa. Na povrchu většiny vzorků aktivovaných hydroxidem sodným se během zrání vytvářely hojné solné výkvěty. U vzorků v této sérii pravděpodobně k alkalické aktivaci došlo jen v omezené míře, a to i po vytvrzování při zvýšené teplotě. Zkušebně byl použit i draselný aktivátor z toho důvodu, že u takto alkalicky aktivovaných směsí se uvádí lepší účinnost při uvolňování Si a Al z hlinitokřemičitého materiálu (Slavík 2009); podle tohoto autora dochází v takovém případě ke zvýšení pevnosti o 10-20 % oproti použití sodného skla. Zvyšování pevnosti při použití draselného vodního skla místo sodného se dramaticky neprojevilo. Nejvyšší pevnosti dosáhl sodným sklem aktivovaný fonolit kalcinovaný při 700 °C, a to 15,8 MPa. Proto další experimenty pro nízké pevnosti v tlaku nebyly prováděny. Jako pozitivní vlastnost draselného vodního skla se v mých experimentech s aktivací nekalcinovaných i kalcinovaných surovin projevilo to, že nedocházelo k tvorbě solných výkvětů, což je v souladu s pozorováními jiných autorů (např. Slavík 2009). V případě použití sodného aktivátoru bez upraveného  $M_s$  dosahoval nejvyšší pevnosti vzorek nekalcinovaného fonolitu, který dosáhl po 28 denním zrání pevnosti v tlaku 20 MPa. Vzorek byl nejprve vystaven teplotě 60 °C po dobu 20 hodin a následně zrál při laboratorní teplotě. Alkalicky aktivované vzorky u tohoto typu skla vykazovaly oproti sodnému aktivátoru s upraveným  $M_s$  méně výkvětů. Jako nejvhodnější aktivátor se ukázalo sodné vodní sklo s upraveným  $M_s$ , a to u bentonitu, illitu, rohovce a těšínitu; u fonolitu bylo lepších pevností dosaženo s neupraveným vodním sklem. Nejlepších schopností tuhnutí se sodným vodním sklem s upraveným modulem dosáhl vzorek bentonitu, který byl před samotnou alkalickou aktivací tepelně aktivován na 700 °C, zatímco u téhož materiálu kalcinovaného při nižších teplotách (200 resp. 450 °C) byly po alkalické aktivaci vodním sklem s upraveným  $M_s$  zkušební tělesa při povrchu vzorku popraskaná. Zato bentonit kalcinovaný při 700 °C dosáhl pevnosti v tlaku 26,8 MPa, pokud zrál při laboratorní teplotě. Pokud tento vzorek zrál po dobu 100 dní, došlo k významnému navýšení pevnosti až na 52,8 MPa. Delší doba zrání tohoto vzorku tedy významně navyšuje jeho pevnost, dá se tedy předpokládat, že po 28 dnech ještě není geopolymerační proces ukončen. Pokud zrál vzorek bentonitu 700 při zvýšené teplotě 60/40 °C, docházelo ke snížení pevnosti na 13,1 MPa. U bentonitu došlo postupnou kalcinací ke zvyšování konečných pevností, což lze vysvětlit

vznikem další alkalické fáze – CaO – rozkladem kalcitu, který je v něm obsažen v podstatném množství. Váhový úbytek mezi počátkem rozkladu kalcitu (~480 °C) a jeho ukončením (~750 °C) činil 17,0 hm %, což by odpovídalo 38 hm. % kalcitu. U bentonitu 700 byl pokusně vyzkoušen i vliv kombinace frakcí na konečnou pevnost tohoto vzorku. Pokud byl bentonit před kalcinací namlet pod 63 $\mu$ m, docházelo při zrání k praskání vzorků. Pokud byla použita frakce 63<125  $\mu$ m či frakce > 125  $\mu$ m také došlo po 28 dní zrání při laboratorní teplotě k rozpraskání vzorku. Při použití kombinace frakcí (<63  $\mu$ m-86 %, 250-500  $\mu$ m- 10,5 %, ostatní frakce 3,5%), která vznikla při mletí tohoto vzorku ve vibračním planetovém mlýně po dobu 50 sekund, nedocházelo při alkalické aktivaci k rozpraskávání vzorků. U tohoto vzorku při míchání s aktivátorem se projevovала horší zpracovatelnost této směsi a během experimentů vzorek rychle tuhnul. Proto byly přidány do této směsi superplastifikátory - tekuté Glenium a práškový Peramin. Tyto plastifikátory působí jako zpomalovače tuhnutí. Na základě pokusů (míchání směsi po dobu 5 minut) se osvědčil poměr 2 % Glenia ku směsi a 1 % Peraminu ku hmotnosti směsi. Ne vždy kalcinační teplota (200, 450, 600, 700 °C) vedla k postupnému zvýšení pevnosti. Např. u postupně kalcinovaného fonolitu v této sérii dosáhly alkalicky aktivované vzorky fonolitu nejmenších pevností ze všech sérií (vzorek fonolit neutuhnul, fonolit 700 – 5,5 MPa). U alkalicky aktivovaných tufů se s nárůstem jejich kalcinačních teplot projevovала expanze a pokles pevnosti a zvýšené množství pórů. U vzorku tufu, který byl před alkalickou aktivací kalcinován na 400 °C, se projevuje nárůst hmoty při zrání vzorku o 100 %. (Podobně se choval při použití všech aktivátorů, expanze nebyla zaznamenána při použití samotného louhu). Při míchání vzorků tufů s alkalickým aktivátorem se projevuje vyšší zahřívání směsi, nárůst objemu může souviset se silně exotermní reakcí. Alkalicky aktivované suroviny byly zkušebně vystaveny během teplotního zrání „uzavřené atmosféře“ (zrání v uzavřeném PE sáčku), nebo „otevřené atmosféře“. Ukázalo se, že většina vzorků během teplotního zrání uzavřená v PE sáčku neutuhnula (bez přídavku strusky). Ihned po namíchání byl do uzavřeného sáčku vložen vzorek bentonit 700, ten vykazoval schopnost tuhnutí i v uzavřeném prostoru.

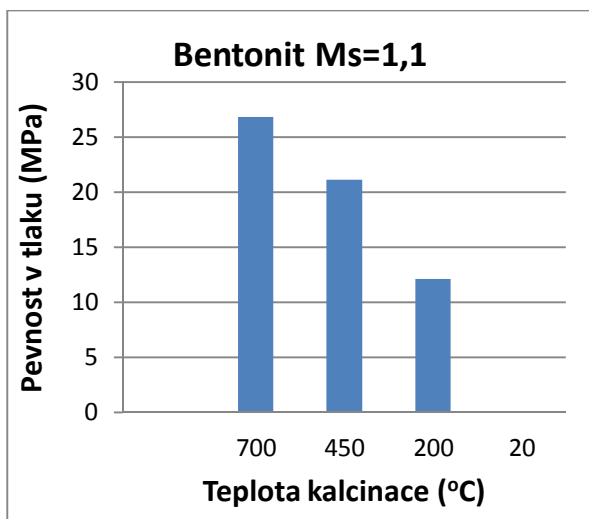
V tabulce 37 je porovnání pevností vzorků, které byly aktivovány různými typy aktivátorů.

Vzorek	Sodné vodní sklo (Ms=1,6)	Sodné vodní sklo (Ms=1,1)	Draselné vodní sklo (Ms=1,6)	Na v.s. (Ms=1,1) 10 % strusky	Na v.s. (Ms=1,1) 30 % strusky
<b>bentonit</b>	R	R	R	R	R
<b>bentonit 200</b>	R	12,1	R	R	R
<b>bentonit 450</b>	R	21,1	R	R	R
<b>bentonit 700</b>	1,1	26,8	R	35,3	53,3
<b>fonolit</b>	20,0	N	13,8	R	32,9
<b>fonolit 200</b>	14,2	N	14,6	10,9	38,9
<b>fonolit 450</b>	17,0	5,5	14,8	26,6	57,8
<b>fonolit 700</b>	15,6	5,8	15,8	25,8	68,5
<b>illit</b>	8,4	10,4	12,9	10,2	18,9
<b>illit 200</b>	9,3	10,6	-	12,1	23,2
<b>illit 450</b>	8,9	12,6	-	10,7	24,1
<b>illit 700</b>	4,2	12,7	4,6	11,1	19,4
<b>rohovec</b>	7,5	N	10,9	13,2	22,1
<b>rohovec 200</b>	14,7	12,2	10,8	R	26,8
<b>rohovec 450</b>	8,2	26,0	13,1	19,2	31,5
<b>rohovec 700</b>	11,1	13,5	12,8	21,6	21,1
<b>těšinit</b>	11,0	R	11,8	16,6	35,0
<b>těšinit 200</b>	8,9	38,0	8,5	12,9	32,8
<b>těšinit 450</b>	10,9	32,0	8,4	21,6	34,4
<b>těšinit 700</b>	10,7	46,3	13,0	19,8	44,7
<b>tuf</b>	10,1	15,7	10,4	21,3	23,5
<b>tuf 200</b>	14,5	17,5	7,9	R	6,4
<b>tuf 400</b>	E	E	E	R	13,4
<b>tuf 600</b>	E	E	E	R	19,7
<b>struska</b>	-	-	-	-	79,9

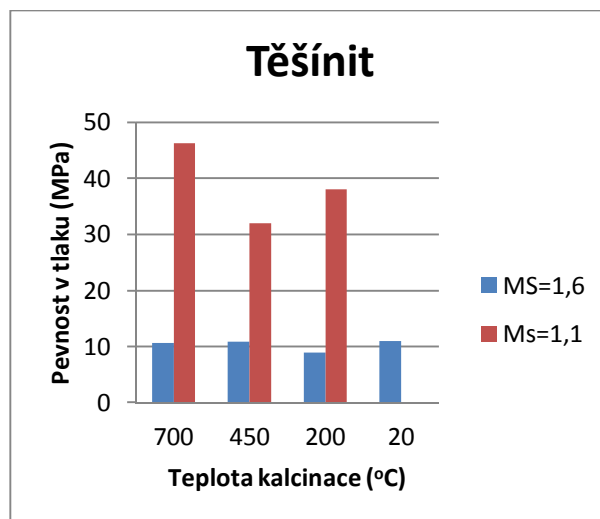
R = rozpadavý, E = expanze, N = neutuhnul, pokud je v tabulce pomlčka = vzorek nebyl připravován

Tab. 37 – Porovnání pevností vzorků aktivovaných různými typy vodních skel

U vzorků bentonitu a těšinitu se zvyšujícím stupněm jejich kalcinace projevily postupný nárůst pevností (obr. 48a,b). U těšinitu byl tento nárůst výraznější, když bylo jako aktivátor použito vodní sklo s upraveným silikátovým modulem (obr. 48b).



Obr. 48a: Srovnání pevností bentonitu v závislosti na teplotě kalcinace



Obr. 48b: Vztah pevnosti v tlaku a teploty kalcinace pro těšinit aktivovaný sodným vodním sklem s upraveným (1.1) a neupraveným (1.6) silikátovým modulem

U vzorku rohovce se nárůst pevnosti se zvyšováním teploty projevil jen z části. Zvýšení teploty kalcinace hornin nevedlo tedy vždy ke zvyšování reaktivnosti směsí, a tím ke zvýšení pevnosti. Většinou vzorky netuhnuly v celém svém objemu, rovnoměrné tuhnutí v celém svém objemu vykazoval tuf a kalcinovaný bentonit. Z toho důvodu byla většina vzorků po promíchání směsi vložena do plastových dóz a během tuhnutí otáčena, aby se zajistil rovnoměrný odvod vlhkosti.

Jedním ze známých problémů s použitím alkalicky aktivovaných materiálů je tvorba solných výkvětů při jejich použití ve venkovních podmínkách, bylo zjišťováno u vybraných materiálů množství solí, uvolnitelných ve vodním prostředí z nadrceného materiálu. Při použití sodného vodního skla s upraveným Ms docházelo k větší produkci solných výkvětů (ve srovnání s draselným aktivátorem a sodným aktivátorem bez úpravy Ms). Pro omezení tvorby výkvětů a zlepšení tuhnutí některých směsí a zvýšení pevností vzorků byla do směsí aktivovaných sodným vodním sklem s upraveným silikátovým modulem přidána struska. Vzorky s přídavkem strusky tuhly již za pokojové teploty. Přídavek strusky zvýšil pevnost konečných produktů, zkrátil dobu tuhnutí a došlo k mírnému omezení tvorby pórů a u některých vzorků k částečnému potlačení tvorby výkvětů. Vzorky nebylo nutno ve vzorkovnicích otáčet, jak tomu bylo u většiny vzorků bez strusky. Použití strusky vedlo u vzorků fonolitů k nárůstu jejich pevností. (fonolit – 32,9 MPa, fonolit 200 – 38,9 MPa, fonolit 450 -57,8 MPa, fonolit 700 - 68,5 MPa). Další přídavek vápenatých iontů v podobě strusky se projevil kladně i u dalších surovin. S přídavkem strusky nedocházelo u bentonitů

kalcinovaných do 450 °C ke zvýšení pevností (vzorky byly popraskané). U tufů s přidavkem strusky nedocházelo k objemové expanzi, ale došlo ke vzniku trhlin, které byly patrné při zkoumání tohoto materiálu na SEM. Na SEM nebyly pozorovány větší trhliny, úlomky strusky byly pozorovány jen sporadicky, což svědčí o tom, že struska se v aktivátoru dobře rozpouštěla. V tab. 38 jsou vybrány alkalicky aktivované materiály, které dosahovaly nejvyšších pevností (vybrána nejvyšší pevnost ze všech sérií u daného materiálu).

Výchozí surovina	Převažující minerály	Kalcinační teplota (°C)	Teplota a doba zrání vzorku (h, °C)	Pevnost v tlaku (MPa)/ Typ alkalického aktivátoru
<b>bentonit</b>	kalцит>>monmorillonit/beidelit> křemen	700	21°C	<b>26,8</b> sodné v.s. (Ms = 1,1)
<b>illit</b>	illit>křemen>klinochlor >kalцит	nekalc.	60/20h	<b>12,9</b> draselné v.s. (Ms =1,6)
<b>fonolit</b>	sanidin/anortoklas>>analcim >natrolit	700	60/20h -ot- 60/6h	<b>20,0</b> sodné v.s. (Ms = 1,6)
<b>rohovec</b>	sanidin>analcim>leucit	450	60/20h -ot- 40/20h	<b>26</b> sodné v.s. (Ms = 1,1)
<b>těšínit</b>	natrolit>pargasit>analcim>	700	60/20h -ot- 40/20h	<b>46,3</b> sodné v.s. (Ms=1,1)
<b>tuf</b>	klinoptilolit>křemen>crystalit>illit	200	40/20h	<b>17,5</b> sodné v.s. (Ms=1,1)
<b>struska/ fonolit</b>	akermanit>merwinit sanidin/anortoklas>>analcim>natrolit	700 (fonolit)	21 °C	<b>68,5</b> sodné v.s. (Ms=1,1)

v.s. = vodní sklo, Ms. = silikátový modul, ot = vzorek byl v průběhu zrání otočen

Tab. 38 – Vybrané alkalicky aktivované materiály

Ze srovnání rtg-difrakčních záznamů kalcinovaných vzorků fonolitu s nekalcinovaným vyplývá, že natrolit při 450 °C mizí. Při 700 °C je pík natrolitu nízký (může to souviset s dehydratací natrolitu a jeho strukturálními změnami). Analcim při 450 °C je zachován, na



záznamu po kalcinaci při 700 °C už chybí i nejintenzivnější pík analcimu. Podle studia literatury může docházet při teplotách 400-560°C u natrolitu k jeho transformaci v metanatrolit (Apte a Phadke, 1996). Ovšem ke zborcení jeho krystalové struktury dochází až mezi 910-940 °C (Penk, 1955). Zeolity byly v těchto horninách aktivovány jen do teploty 700 °C. Korelovat změny v minerálním složení s pevností není v podstatě možné, protože tyto vícesložkové systémy (nejen po stránce minerálního složení, ale i dalších faktorů, jako jsou teplota kalcinace, teplota při zrání, použitý aktivátor aj.) jsou příliš složité na to, aby mohly být z dosažených výsledků vyvozeny jednoznačné obecné závěry.

## **17 Závěr**

V mé diplomové práci jsem formou rešerše shrnul dosažené výsledky ve výzkumu v oblasti geopolymerních materiálů připravených z alternativních surovin. Součástí rešerše je popis faktorů, které ovlivňují alkalickou aktivaci, dále je zde stručně popsána geologická charakteristika míst, odkud byly suroviny odebrány. V laboratorní části této diplomové práce byly na přípravu směsí použity různé alternativní suroviny: zeolitový tuf z Nižných Hrabovců, těšinit a rohovec z lomu u Horních Bludovic u Havířova, fonolit z Mariánské skály v Ústí n.L., dále pak bentonit z netěženého ložiska u Ivančic u Brna a také koncentrát illitu z neznámé lokality. Jako doplňková surovina ke zvýšení pevnosti, byla v některých geopolymerních směsích použita granulovaná vysokopecní struska. Směsi byly míchány spolu s použitím různých alkalických aktivátorů (sodná skla, draselné sklo, NaOH). Odebrané suroviny byly pro zvýšení reaktivnosti kalcinovány na různé teploty. Ke směsím bentonitů, které byly hůře zpracovatelné a během experimentů rychle tuhly, byly zkušebně přidány plastifikátory tekuté Glenium ACE 442 a práškový Peramin 149S. U základních surovin a strusky byla stanoveno chemické složení metodou WD-XRF. RTG difrakční analýzou pak byly stanoveny hlavní fáze v základních surovinách a geopolymerech. Ty pak byly navzájem porovnány. Chování těchto surovin bylo také zkoumáno pomocí termické DSC-TG analýzy. Diplomovou práci jsem rozdělil na 4 série vzorků, které se lišily typem použitého alkalického aktivátoru a přídavkem strusky. Dohromady jsem namíchal 165 vzorků. V první sérii jsem míchal výchozí základní suroviny se sodným aktivátorem bez upraveného silikátového modulu. Ve druhé sérii jsem k základním surovinám přidával sodný aktivátor s upraveným silikátovým modulem. Tento sodný aktivátor byl vybrán i k dalším experimentům, kdy k základním surovinám byla v této sérii ještě přidána vysokopecní struska v různých poměrech. Další série byla zaměřena na míchání základních surovin s roztokem NaOH a

v poslední sérii byl k surovinám přimíchán draselný aktivátor. Vyzkoušel jsem také různé podmínky vytvrzování během počátečních fází tuhnutí vzorků a dospěl jsem k závěru, že u většiny vzorků je nutná zvýšená teplota vytvrzování, jelikož suroviny jsou méně reaktivní. Při přimíchání strusky k základním surovinám tuhla většina směsí během prvního dne od jejich namíchání a nebylo tedy nutné vzorky vystavit zvýšené teplotě vytvrzování. Se zvyšujícím přídatkem strusky docházelo ke zvyšování pevnosti. U vybraných geopolymerních vzorků jsem stanovil množství solí, uvolňujících se při standardním loužicím testu. U vzorků, které dosahovaly dobrých pevností, bylo zkoumáno zapojení upravených surovin do geopolymerní matrice pomocí metod SEM a EDX. SEM snímky vzorků míchaných se sodným vodním sklem ukazují, že v utužených geopolymerech nedošlo ke vzniku nových krystalických fází, nebyly zde vidět žádné kontaktní lemy mezi základními surovinami a vodním sklem. Přítomnost nových krystalických fází neprokázala ani RTG difrakce. V průběhu experimentů byly získány poznatky o vhodnosti tepelné úpravy kalcinací použité horninové suroviny. Zatímco u surovin (vápenatý jílovec – „bentonit“), u kterých jsou hlavním účastníkem geopolymerní reakce jílové minerály bylo dosaženo nejlepších pevností u nejvyšší kalcinační teploty (700°C), u hornin, kde jsou reaktivní složkou zeolity, postačovala k dosažení nejvyšší pevnosti teplota 200 či 450 °C. Obecně lze říci, že z hlediska omezení emisí oxidu uhličitého při produkci stavebních materiálů představuje použití zkoumaných materiálů k výrobě stavebních materiálů ekologicky i ekonomicky šetrnou variantu, a to jak omezením spotřeby energie při jejich výrobě, tak eliminací emise CO<sub>2</sub> z použitých surovin.

Experimenty byly prováděny na materiálu, který se dá považovat za odpadní. Vzorky, které dosahovaly dobrých pevnostních charakteristik (tab. 37), by byly využitelné pro vnitřní aplikace - stěny, příčky. Možné využití tohoto materiálu by bylo např. jako náhrada za cihly tvarovky, ty mívají běžně nárok na pevnost 8-15 MPa. Podle normy ČSN EN 772-1 jsou pálené zdící prvky rozděleny do 11 kategorií P2-P40, kdy číslo udává průměrnou pevnost v tlaku pro daný výrobek. Vzhledem k tomu, že jde jen obtížně najít množství aktivátoru, které se má přidávat (aby nezůstal volný K, Na a nezpůsobil tvorbu výkvětů), je nebezpečí, že při venkovní expozici budou vznikat vady, výkvěty a bylo by vhodné provést zkušební testy odolnosti těchto materiálů agresivnímu venkovnímu prostředí. Problém může nastat také v heterogenitě hornin, složení reakční směsi při výpočtu optimálního množství aktivátoru nemusí být vždy konstantní.

## 18 Seznam použité literatury

WWW: <<http://www.claypolymers.com/cz/clay-polymer/podstata-hmoty.html>> [cit. 2014-06-20]

WWW: <<http://www.basf-cc.cz>> [cit. 2014-06-20]

WWW: <[www.peramin.com](http://www.peramin.com)> [cit. 2014-06-20]

WWW: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/exkurze/exkurze2005>> [cit. 2014-06-20]

WWW: <<http://www.zeocem.sk>> [cit. 2014-06-20]

Antoš P., Burian A. (2002): Vodní sklo – výroba, struktura, vlastnosti a použití. Silchem s.r.o., 1. vydání, Ústí nad Labem, 135 s.

Antoš P., Koutník P. (2008): Alkalické aktivátory metakaolinu. Sborník semináře Metakaolin, VUT Brno, Stavební fakulta, 5 – 10.

Apte A., Phadke V. A. (1996): Thermal behaviour of fibrous zeolite of the natrolite group. Journal of Thermal Analysis, 50, 473 - 486.

Bish D. L. (1993): Thermal behavior of natural zeolites. 4. International conference on the occurrence, properties and utilization of natural zeolites, USA, 22 s.

Bondar D., Lynsdale C. J., Milestone N. B., Hassani N., Ramezani pour A. A. (2011): Effect of heat treatment on reactivity-strength of alkali-activated natural pozzolans. Construction and Building Materials, (25), 10, 4065 - 4071, Dostupný z WWW:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181100184X>> [cit. 2014-06-20]

Bondar D., Lynsdale C. J., Ramezani pour A. A. (2005): Alkali Activation of natural Pozzolan for Geopolymer Cement Production. International Conference on Concrete & Development in Tehran, 30. April – 2. May, Dostupný z WWW: <<http://www.scribd.com/doc/12741093/Alkali-Activation-of-Natural-Pozzolan-for-Geopolymer-Cement-Production>> [cit. 2014-06-20]

Brandštetr J., Krivenko P. (2000): Alkalické cementy a betony. Silika, 10, 26 – 28.

Brandštetr J. (1984): Struskoalkalické betony. Stavivo, 3, 110 – 114.

Davidovits J. (2008): Geopolymer chemistry and Applications. Geopolymer Institute, St. Quentin, 540 s.

Davidovits J. (2002): 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Application. Marked Trends and Potencial Breakthroughs. Geopolymer Conference in Melbourne, Dostupné z www: <[http://www.geopolymer.org/fichiers\\_pdf/30YearsGEOP.pdf](http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/30YearsGEOP.pdf)>[cit. 2014-06-20]

Deja J. (2002): Immobilization of  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in alkali-activated slag binders. Cement and Concrete Research, 32 (12), 1971 - 1979.

Deer W. A., Howie R. A., Wise W. S., Zussman J. (2004): Rock-Forming Minerals, Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites. Volume 4B, Geological Society of London, 996 s.

Duvarcı O. C., Akdeniz Y., Özmihci F., Ülkü S., Balköse D., Ciftcioglu M. (2007): Thermal behaviour of a zeolitic tuff. Ceramics International, 33, 795 - 801.

Foellidesova M., Hudec P., Hola O. (2010): Effect of calcination on zeolites of clinoptilolite and mordenite type. Proceedings of the 30. Scientific symposium of industrial toxicology, Dostupný z WWW: <[http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/43/095/43095335.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/095/43095335.pdf)>[cit. 2014-06-20]

Gluchovskij V. D. (1959): Gruntovyje silikaty. Gosstrojizdat, Kiev, 154 s.

Hájek P., Koloušek D., Andertová J. (2008): Geopolymerní reakce metakaolinu pro přípravu zeolitu A. Sborník semináře Metakaolin, VUT Brno, 32 - 39.

Horák D., Rovnaník P. (2008): Vliv teploty ošetřování na pevnostní charakteristiky geopolymerního materiálu. Sborník semináře Metakaolin, VUT Brno, 40 - 44.

Jha V. K., Hayashi S. (2009): Utilization of Akita's Clinoptilolite Zeolite for the Production of Cation Exchangers and Geopolymers. *Acta Akita Univ.*, 10, 35 – 40.

Jiang T., Li G., Qiu G., Fan X., Huang Z. (2008): Thermal activation and alkali dissolution of silicon from illite. *Applied Clay Science*, 40, 81 – 89.

Kafka Z., Vošický J. (1998): Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. *Chemické listy*, 92, 789 - 793.

Khale D., Chaudhary R. (2007): Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *Journal of Materials Science [online]*, 42 (3), 729 - 746.

Kitsopoulos K. P. (2001): The relationship between the thermal behavior of clinoptilolite and its chemical composition. *Clays and Minerals*, 49 (3), 236 - 243.

Koloušek D., Brus J., Andertová J., Hulínský V., Vorel J. (2007a): Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicite-free) geopolymers. *J. Mater Sci*, 42, 9267 - 9275.

Koloušek D., Vorel J., Doušová B., Brus J., Urbanová M., Slavík R., Andertová J., Machovič V., Lhotka M., Bílek V., Hájek P. (2007b): Jak souvisí zeolity s geopolymery? Sborník příspěvků 3. Seminár „Přírodní a syntetické zeolity na Slovensku“ FCHPT STU Bratislava.

Kynčlová M. (2008): Geopolymer concrete – environmentally friendly. ČVUT Praha, Fakulta stavební, Katedra konstrukcí pozemních staveb, 4s., Dostupné z WWW:<  
[http://www.fce.vutbr.cz/veda/juniorstav2008\\_sekce/pdf/4\\_2/Kynclova\\_Magdalena\\_CL.pdf](http://www.fce.vutbr.cz/veda/juniorstav2008_sekce/pdf/4_2/Kynclova_Magdalena_CL.pdf)>  
[cit. 2014-06-20]

Machovský T. (2009): Testování reaktivity surovin pro geopolymeraci. Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Technologická fakulta, Ústav inženýrství a ochrany životního prostředí, 59s., Dostupný z WWW:  
<[http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/8007/machovsk%C3%BD\\_2009\\_dp.pdf?sequence=1](http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/8007/machovsk%C3%BD_2009_dp.pdf?sequence=1)>[cit. 2014-06-20]

- Makrlík E., Vaňura P. (2003): Zeolity a iontová výměna. 1. vydání, Praha, 52 s.
- Matýsek D. (1988): Kontaktní metamorfismus hornin těšínitové asociace. Časopis Slezského muzea v Opavě, řada A, 37, 77 - 86.
- Mingyu H., Xiaomin Z., Fumei L. (2009): Alkali activated fly ash-based geopolymers with zeolite or bentonite as additives. Cement and Concrete Composites, 30 (10), 762 - 768.
- Mumpton F. A. (1960): Clinoptilolite redefined. Amer. Mineral. 45, 351 - 369.
- Önal M., Sarikaya Y. (2007): Thermal behavior of a bentonite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 90 (1), 167–172.
- Ortega E. A., Cheeseman Ch., Knight J., Loizidou M. (2000): Properties of alkali – activated clinoptilolite. Cement and Concrete Research, 30 (2), 1641 - 1646.
- Pacák O. (1926): Sopečné horniny na severním úpatí Beskyd moravských. Česká akademie věd a umění, Praha, 188 - 189.
- Palomo A., Alonso S., Fernández-Jiménez A., Sobrados I., Sanz, J. (2004): Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. J. Am. Ceram. Soc, 87, 1141 - 1145.
- Paktunc D. (2001): MODAN-a computer program for estimating mineral quantities based on bulk composition: Windows version. Computers and Geosciences, 27(7), 883 - 886.
- Pauliš P. (2000): Nejzajímavější mineralogická naleziště Čech. Kutná Hora, 112 s.
- Pauliš P. (2005): Nejzajímavější mineralogická naleziště Moravy a Slezska II. Kutná Hora, 128 s.
- Phillips W. R. (1963): A differential thermal study of the chlorites. Min. Mag., 33, 404 - 414.

Pechar T. (2010): Návrh na odpis zbytkových zásob výhradního ložiska bentonitu Ivančice-Réna, Praha, 12 s.

Peng C. J. (1955): Thermal analysis study of the natrolite group. *Am. Miner.*, 40, 834- 856.

Pytlík P. (2000): Technologie betonu. Vysoké učení technické, Brno, 390 s.

Rovnaník P. (2012): Vliv působení vysokých teplot na stavební materiály na bázi alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv. Teze habilitační práce, Vysoké učení technické v Brně, Stavební fakulta, Brno, 31 s.

Rudinec R. (1978): Paleogeographical, lithofacial and tectonogenetic development of the Neogene in Eastern Slovakia and its relationship to volcanism and deep tectonics. *Geologica Carpathica*, 29 (2), 225- 240.

Škvára F. (2007): Alkalicky aktivované materiály – geopolymery. Dostupný z WWW: [http://www.vscht.cz/sil/pojiva/geo\\_2007.pdf](http://www.vscht.cz/sil/pojiva/geo_2007.pdf) [ cit. 2014-06-20]

Škvára F., Kopecký L., Myšková L., Šmilauer V., Alberovská L., Vinšová L. (2009): Aluminosilicate polymers – influence of elevated temperatures, efflorescence. *Ceramics-Silikáty*, 53, 276 - 282.

Slavík R. (2009): Reakční podmínkygeopolymerace. Teze disertační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Technologická fakulta, 45 s.

Ulrych J., Novák J. K., Langrová A., Melka K., Cajz V., Adamovič J., Pertlik F., Weisner T., Žid L., Radoň M. (2000): Mariánská hora – terciární fonolitový lakolit v severních Čechách. *Acta Montana*, Praha, 43 – 44.

Van Jaarsveld J. G. S., Van Deventer J. S. J., Lukey G. C. (2002): The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, 89 (1), 63 - 73.

Van Jaarsveld J. G. S., Van Deventer J. S. J., Lorenzen L. (1996): The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals, Theory and applications. *Minerals Engineering*, 10 (7), 659 – 669.

Vance E. R., Perera D. S., Imperia P., Cassidy D. J., Davis J., Gourley J. T. (2009): Perlite Waste As A Precursor For Geopolymer Formation. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 45(1), 44 - 49.

Varga I. (1984): Prvé ložisko zeolitu v Československu: výsledky prieskumu klinoptilolitového tufu v Nižnom Hrabovci. *Mineralia Slovaca*, 16 (4), 371 - 376.

Villa C., Pecina E. T., Torres R., Gómez L. (2010): Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Construction and Building Materials*, 24, 2084 - 2090.

Wang H. W., Bish D. L. (2010): X-ray diffraction study of the zeolite natolite: T-P H<sub>2</sub>O phase transitions during dehydration/rehydration. *European Journal of Mineralogy*, 22 (2), 271 – 284.

Xu H., Van Deventer J. S. J. (2002): Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering*, 15 (12), 1131 - 1139.

Yousef R. I., Eswed B., Alshaaer M., Khalili F., Khoury H. (2009): The influence of using Jordanian natural zeolite on the adsorption, physical, and mechanical properties of geopolymers products. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 379- 387.

Zheng Y. C. (2009): Shrinkage behaviour of geopolymer. Masters Research thesis, Engineering-Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, 129 s. Abstrakt dostupný z <http://dtl.unimelb.edu.au/R/> [cit. 2014-06-20]