

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA,  
ÚSTAV GEOCHEMIE, MINERALOGIE A NEROSTNÝCH ZDROJŮ

# Charakterizace a chemická modifikace halloysitů

Diplomová práce

Vlasta Vašutová



Vedoucí diplomové práce: David Hradil

Praha 2010

## ABSTRAKT

Vznik halloysitů je spojen se zvětráváním magmatických hornin nebo s hydrotermální alterací vulkanických hornin často na kontaktu v vápenci. Halloysit patří do skupiny kaolinitu, od kterého se liší obsahem vody v mezivrství. Vyskytuje se ve dvou základních formách, hydratované 10 Å a dehydratované 7 Å. Obecně platí, že hydratovaný halloysit vzniká ve větších hloubkách než halloysit dehydratovaný. Získané vzorky halloysitů ze světových ložisek byly charakterizovány pomocí rtg práškové difrakce, infračervené spektroskopie, chemické analýzy a vysokorozlišovací transmisní elektronové mikroskopie. Z analýz vyplývá, že hydratované halloysity jsou mineralogicky čistší než halloysity dehydratované. Typickými příměsemi ve vzorcích jsou kaolinit, křemen, cristobalit, alunit, gibbsit, v jednom případě i draselná slída. U všech vzorků byla také stanovena kationtová výměnná kapacita (CEC), která byla provedena metodou interakce vzorku s komplexem Ag-thiomočovina (AgTU). Koncentrace stříbra v roztoku před a po interakci byly stanoveny pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS). Hodnoty CEC závisí výrazně na poměru pevné a kapalné fáze při reakci. Pro halloysity je proto třeba pracovat s poměrem P:K alespoň 1:20. Pro účely experimentů s porfyrinem byly nakonec vybrány dva čisté hydratované halloysity s nejvyšší CEC, které se liší pouze šířkou tabulárních částic (trubiček). Bylo zjištěno, že porfyrin sice nevstupuje do mezivrství halloysitu, ale průkazně, na základě výsledků difúzně reflexní a fluorescenční emisní spektroskopie, se váže na jeho vnějším povrchu (není přitom rozlišeno, zda se jedná o vnitřní nebo vnější stranu halloysitové trubičky) Halloysit tak může být vhodným nosičem porfyriu, neboť po interakci se slunečním zářením jeho fotoaktivní molekuly produkují singletový kyslík, který rozkládá jiné organické sloučeniny.

## SUMMARY

Twelve halloysites from different sources in Slovakia, Turkey, China, New Zealand and U.S.A. have been characterized by combination of analytical methods together with the commercial sample of halloysite supplied by Sigma-Aldrich. The aim of this work was to select suitable candidates for to be used as carriers of porphyrine photoactive molecules. In nature, the formation of halloysite is related to the weathering of magmatic rocks or to the hydrothermal alteration of volcanic rocks, frequently in the contact with limestones.

Halloysite belong to the kaolinite group, but, contrarily to kaolinite, it contains molecules of water in the interlayer space. It occurs in two forms: hydrated halloysite (10 Å) and dehydrated halloysite (7 Å). The hydrated form (10 Å) is very sensitive to temperature/humidity variations and it transforms easily to its dehydrated form (7 Å). This process is irreversible.

Collected samples were analysed by powder X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Chemical composition and cationic exchange capacity was also determined.

As results from these analyses, dehydrated halloysites contain more admixtures than hydrated ones – typically kaolinite, quartz, cristobalite, alunite, gibbsite and in one case also potassium mica.

In samples containing both dehydrated halloysite and kaolinite their 001 diffractions overlap. Interaction with formamide was used in these cases to increase the interlayer space of halloysite and thus shift its basal diffraction to lower angles. The basal 001 diffraction of kaolinite after this treatment remains on 7 Å.

Silver thiourea method (AgTU) was used to measure the cationic exchange capacity (CEC).

Silver cations concentrations of in the solution before and after the interaction were determined by atomic absorption spectrometry (AAS). The CEC values depend significantly on the solid/liquid reaction ratio. In case of halloysite this ratio should be at least 1:20.

Two pure hydrated halloysites with the highest CEC values were finally selected to be reacted with porphyrine. The only difference between these two samples was the different width of individual halloysite tubules. It was found that porphyrine not intercalate the interlayer space, but is adsorbed on the outer surface of halloysite – probably in both exterior and interior of tubules. The interaction changed the color of clay sample to green. The changes were also clearly visible on diffuse absorption and fluorescence emission spectra. The Soret band of

porphyrine at 420 nm was shifted after the interaction with halloysite particles 470 nm. These results show that halloysites can be used of carriers of porphyrine molecules.

# OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	1
<b>2. PŘEHLED DOSAVADNÍCH VÝZKUMŮ HALLOYSITU</b> .....	2
2.1. Základní charakteristika .....	2
2.2. Morfologie a struktura .....	2
2.3. Mezivrstevní voda a dehydratace .....	4
2.4. Specifický povrch (SSA) .....	5
2.5. Kationtová výměnná kapacita (CEC) a aniontová výměnná kapacita (AEC) .....	5
2.6. Identifikace .....	6
2.6.1. RTG difrakce (XRD) .....	6
2.6.2. Termální analýza (DTA).....	7
2.6.3. Infračervená spektroskopie (FT-IR) .....	7
2.6.4. Modifikace mezivrsteví (interkalace).....	8
2.7. Výskyt halloysitů na světě .....	9
2.8. Možnosti syntézy .....	10
2.9. Ekonomický význam halloysitů .....	11
<b>3. MATERIÁLY</b> .....	12
3.1. Studované vzorky halloysitů .....	12
3.1.1. Ložisko Biela Hora u Michalovců, Slovensko .....	12
3.1.2. Ložisko Dragon Mine, Utah, USA .....	13
3.1.3. Ložiska v oblasti Turplu, Turecko .....	15
3.1.4. Ložiska v provincii Guangxi, Čína .....	19
3.1.5. Ložisko Matauri Bay, Nový Zéland .....	20
3.2. Ostatní referenční materiály a chemikálie .....	21
<b>4. METODIKA</b> .....	22
4.1. Rentgenová prášková difrakce (XRD) .....	22
4.1.1. Sypké vzorky .....	22
4.1.2. Orientované preparáty .....	22
4.1.3. Vzorky s formamidem a porfyrinem .....	22
4.2. Vysokoteplotní prášková rentgenová difrakce (HT-XRD) .....	23
4.3. Infračervená spektroskopie .....	23
4.4. Chemická analýza .....	23
4.5. Elektronová mikroskopie .....	24

4.6. Kationtová výměnná kapacita (CEC) .....	24
4.6.1. Popis metody .....	24
4.6.2. Příprava vzorků .....	25
4.6.3. Pracovní postup .....	26
4.6.4. Výpočet CEC .....	27
4.7. Interakce s porfyrinem .....	27
4.8. Difúzně reflexní spektroskopie .....	27
4.9. Fluorescenční emisní spektroskopie .....	28
<b>5. VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>29</b>
5.1. Mineralogické složení a morfologie .....	29
5.1.1. Prášková rentgenová difrakce (XRD) .....	29
5.1.2. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací .....	32
5.1.3. Chemická analýza .....	33
5.1.4. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie (HRTEM) .....	35
5.2. Dehydratační vlastnosti .....	39
5.3. Kationtová výměnná kapacita halloysitů .....	42
5.3.1. Optimalizace postupu .....	42
5.3.2. Stanovení CEC .....	43
5.4. Interakce s porfyrinem .....	46
<b>6. ZÁVĚR .....</b>	<b>50</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>52</b>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Geologický řez ložiskem Biela hora u Michalovců .....	13
Obr. 2 Mapa ložiska Dragon Mine s tubulárním halloysitem .....	13
Obr. 3 Profil ložiska Dragon Mine ve státě Utah, USA .....	14
Obr. 4 Mapa provincie Balikesir, Turecko .....	15
Obr. 5 Nízkooteplotní model vzniku halloysitu .....	17
Obr. 6 Výšeteplotní model vzniku alunitu a halloysitu .....	18
Obr. 7 Hlavní ložiska halloysitu v Číně .....	19
Obr. 8 Mapa halloysitového ložiska Matauri Bay na Novém Zélandě .....	20
Obr. 9 Výřez difrakčních záznamů všech halloysitů .....	30
Obr. 10 Výřez difrakčního záznamu vzorků hall 1, hall 2 a hall 12 – srovnání orientovaných neinterkalovaných preparátů (černá křivka) a preparátů - interkalovaných formamidem .....	31
Obr. 11 Zobrazení charakteristických vibračních pásů v IČ spektrech .....	33
Obr. 12 Snímky z vysokorozlišovacího transmisního elektronového mikroskopu (HRTEM) .....	36
Obr. 13 Distribuce délek halloysitových trubiček .....	37
Obr. 14 Distribuce šířek halloysitových trubiček .....	38
Obr. 15 Polohy bazální $d_{001}$ difrakce halloysitů během zahřívání od 25 °C do 120 °C .....	39
Obr. 16 Částečná rehydratace vzorku hall 11 .....	40
Obr. 17 Zvýrazněná bazální difrakce 001 K-slídy po dehydrataci vzorku hall 10 .....	41
Obr. 18 Vysrážení stříbra na filtrech .....	45
Obr. 19 Struktura porfyriu TMPyP .....	46
Obr. 20 Výřez difrakčních záznamů dvou vzorků halloysitu bez porfyriu (hall 3,11) a po reakci s porfyriem .....	48
Obr. 21 UV-vis absorpční spektrum porfyriu a halloysitů s porfyriem .....	48
Obr. 22 Fluorescenční emisní spektrum porfyriu a halloysitů s porfyriem .....	48

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Seznam studovaných vzorků halloysitů .....	12
Tab. 2 Výsledky analýz Dragonitu společnosti Applied Minerals .....	15
Tab. 3 Ostatní materiály a chemikálie .....	21
Tab. 4 Přehled minerálních fází ve vzorcích .....	29
Tab. 5 Relativní podíly halloysitu a kaolinitu .....	32
Tab. 6 Výsledky chemické analýzy .....	34
Tab. 7 Poměr tetraedrických ( $\text{Si}^{4+}$ ) a oktaedrických ( $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ) kationtů .....	35
Tab. 8 Výsledky testu 1 (CEC) .....	42
Tab. 9 Výsledky testu 2 (CEC) .....	43
Tab. 10 Stanovení CEC halloysitů a kaolinitu .....	44



## **PODĚKOVÁNÍ**

Zde bych ráda poděkovala všem lidem, kteří mi pomohli se zpracováním mé diplomové práce.

Nejvíce děkuji svým rodičům za velkou podporu, lásku a pochopení; rodině a příteli, kteří při mně vždy s optimismem stáli; svému školiteli Davidu Hradilovi za velmi zajímavé téma a že byl pro mě velmi cenným průvodcem v průběhu celého výzkumu; Petru Bezdičkovi, Silvii Švarcové a Kamilovi Langovi za intenzivní pomoc ve vědecké činnosti; Michaele Hruškové, Peterovi Komadelovi a Peterovi Uhlíkovi za cenné informace; všem lidem a spolupracovníkům v ÚACH AV ČR v Řeži, kteří mi se vším vyšli ochotně vstříc.

Poděkování patří také Ireně Hanusové, E. Jousseinovi, I. Wilsonovi a Ö.I. Ecemu za poskytnutí vzorků halloysitů a literatury.

Finanční podpora byla zajištěna výzkumným záměrem Ústavu anorganické chemie AV ČR, v.v.i. AV0Z40320502 a projektem podpory mezinárodní spolupráce Akademie věd ČR M200320901.

## 1. ÚVOD

Halloysit je hydratovaný vrstevnatý silikát ze skupiny kaolinitu. Vyskytuje se ve dvou základních formách: dehydratovaný halloysit 7 Å a hydratovaný halloysit 10 Å. Hydratovaná forma je velmi citlivá na okolní podmínky, za kterých se vyskytuje. Při snížené vlhkosti brzy dehydratuje na halloysit 7 Å. Jeho morfologie, hydratační vlastnosti a sorpční a ionto-výměnné vlastnosti mají vliv na interakce halloysitu se solemi a organickými molekulami.

Halloysit vzniká především zvětráváním magmatických hornin nebo při hydrotermální alteraci. Často se vyskytuje v tropických a subtropických oblastech v souvislosti s vulkanickou činností.

Halloysit se těží a komerčně zpracovává zejména pro použití v keramickém průmyslu a výrobě porcelánu, stejně jako kaolinit. Dále se využívá jako příměs v pigmentech, těsnících materiálech, mazivech, pesticidech, domácích prostředích, potravinách a kosmetických produktech (Joussein et al., 2005). Zvláštností halloysitu je ale především tubulární morfologie jeho částic, která se stala v posledním století častým předmětem vědeckých výzkumů. Trubičky se totiž zdají být vhodnými matricemi pro fixaci různých organických molekul.

Na významu nabývá v současné době použití halloysitů jako součástí polymerů nebo jako nosičů některých fotoaktivních molekul. Příkladem takovéto organické molekuly je porfyrin. Cílem této diplomové práce bylo vyhledat a charakterizovat různé halloysity a posoudit jejich vhodnost právě pro interakce s porfyrinem. Práce byla rozdělena na tyto dílčí úkoly:

- **získání vzorků halloysitů z různých typových ložisek v zahraničí (různá geneze i ekonomický význam)**
- **charakterizace získaných halloysitů (mineralogická, chemická, morfologická)**
- **popis hydratačních vlastností halloysitů**
- **stanovení kationtové výměnné kapacity halloysitů**
- **experimentální odzkoušení interakce mezi vybranými halloysity a porfyrinem**

## 2. PŘEHLED DOSAVADNÍCH VÝZKUMŮ HALLOYSITU

### 2.1. Základní charakteristika

Halloysit byl poprvé popsán v roce 1826 Berthierem (Joussein et al., 2005) jako dioktaedrický jílový minerál ze skupiny kaolinitu s uspořádáním tetraedrických a oktaedrických sítí T:O = 1:1. Podle krystalochemického složení 1:1 vrstvy je halloysit podobný kaolinitu, ale v mezivrství má vázanou molekulární vodu (Churchman a Carr, 1972, 1975). Krystalochemický vzorec plně hydratované fáze je uváděn jako  $(Al_2\Box)Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ . Šířka mezivrství halloysitu je závislá na stupni jeho hydratace (Weiss a Kužvart, 2005).

Kromě hydratačního stupně jsou halloysity klasifikovány i podle morfologie a stupně uspořádání krystalových částic. Samotný název „halloysit“ ve většině případů označuje plně hydratovaný minerál. Někteří autoři ale používají termín „endellit“ pro „hydratovaný halloysit“ a dehydratovanou fázi zase nazývají „metahalloysit“ (Joussein et al., 2005). Později na základě mezirovinné vzdálenosti byly zavedeny termíny „halloysit 10 Å“ (plně hydratovaná fáze) a „halloysit 7 Å“ (dehydratovaná fáze), které byly také doporučené AIPEA klasifikační komisí. Protože je mezivrstevní voda slabě vázaná, může halloysit 10 Å snadno dehydratovat za vzniku halloysitu 7 Å (Joussein et al., 2005). Tento děj se obecně považuje za irreverzibilní.

V přírodních halloysitech se často vyskytují příměsi – další jílové minerály, oxidy Fe, špatně uspořádané nebo amorfni fáze, které mohou být umístěny i uvnitř halloysitových trubek. Přítomnost Fe je velmi častá a přisuzuje se volným oxidům  $Fe^{3+}$  (např. hematitu), a částečně izomorfní substituci  $Fe^{3+}$  za  $Al^{3+}$  v oktaedrické pozici (de Souza Santos et al., 1966; Hart et al., 2002; Singer et al., 2004; Joussein et al., 2005). Izomorfní substituce  $Fe^{3+}$  za  $Si^{4+}$  v tetraedrické pozici nebyla pro halloysit nikdy uvedena (Joussein et al., 2005).

### 2.2. Morfologie a struktura

Morfologická variabilita halloysitu je dána stupněm uspořádání krystalové struktury, chemickým složením a mírou dehydratace. Rozlišujeme 3 základní morfologické typy: halloysit destičkovitý, tubulární a kulovitý (de Souza Santos et al., 1966; Bailey, 1990; Singer et al., 2004; Joussein et al., 2005). Nejvhodnější technikou ke studiu morfologie částic je transmisní elektronová mikroskopie (TEM) (Kohyama et al., 1978).

Trubky se skládají z několika vrstev, které jsou srolované a v hydratovaném stavu pevně vázané. Při dehydrataci se vrstvy oddělují beze změny symetrie, ale za vzniku pórů ve směru osy trubek (Churchman et al., 1995). V tubulárním halloysitu je osa protažení často shodná

s krystalografickou osou  $b$  a pouze vzácně s osou  $a$  nebo s jiným krystalografickým směrem v  $a$ - $b$  rovině.

Díky odlišným velikostem oktaedrické a tetraedrické sítě a slabému mezivrstevnímu propojení dochází ve vrstvě halloysitu k napětí, které vzniká ve dvou rovinách (Bailey, 1990):

- a) v rovině bazálních kyslíků tetraedrické sítě
- b) ve vnitřní rovině OH skupiny a apikálních kyslíků oktaedrické sítě

Apikální kyslíky tetraedrické sítě leží ve stejné rovině jako OH skupiny a jsou společné pro oktaedrické i tetraedrické kationty. Tetraedrická síť je větší než oktaedrická a vazby Al – O, které spojují obě sítě, jsou prodloužené - proto existují tendence ke zkrácení roviny apikálních kyslíků. Napětí pocházející z odlišností obou sítí je přeneseno ze středu vrstvy přes vazby Si – O do roviny Si a bazálních kyslíků, ale jeho intenzita je zmenšená úhlem mezi Si – O vazbami a vazbami Si a bazálních kyslíků. Rozměry roviny Si a bazálních kyslíků tetraedrické sítě jsou ovlivněny pouze zkrácením roviny apikálních kyslíků. Tyto odlišnosti mohou být opraveny tetraedrickou rotací nebo rolováním vrstvy (Singh a Mackinnon, 1996).

Tetraedrická rotace zmenšuje rovinu bazálních kyslíků a rovinu Si na stejnou vzdálenost jako má rovina apikálních kyslíků, ale tím nastává větší odpor při odpuzování kation-kation a anion-anion v této rovině. Druhým a výhodnějším způsobem je rolování, který způsobuje minimální zmenšení roviny Si a bazálních kyslíků a větší zmenšení roviny apikálních kyslíků (Bailey, 1980).

Tubulární tvary u halloysitu převažují. Jejich délky se pohybují od 0,02  $\mu\text{m}$  a mohou být delší než 30  $\mu\text{m}$ . Šířky mohou dosahovat 0,2  $\mu\text{m}$ , ale obvykle jsou menší než 0,05  $\mu\text{m}$  (Churchman et al., 1995; Hart et al., 2002). Churchman et al., 1995 zároveň při měření porosity a při použití TEM zjistil, že malé trubky (široké méně než 0,08  $\mu\text{m}$ ) obsahují centrální válcovité póry v rozmezí 5-15 nm v průměru, zatímco centra velkých trubek (širší než 1  $\mu\text{m}$ ) neobsahovaly žádné válcovité póry.

Jak bylo výše zmíněno, velká část halloysitů obsahuje Fe. Obsah Fe má značný vliv na morfologii částic, protože iontový poloměr  $\text{Fe}^{3+}$  je větší než  $\text{Al}^{3+}$ . Velikost oktaedrů tak vzroste přibližně o 6 % (Joussein et al., 2005), pokud v oktaedrické pozici nahradíme  $\text{Fe}^{3+}$  za  $\text{Al}^{3+}$ . Tak se snižují rozdíly ve velikosti mezi oktaedrickou a tetraedrickou sítí a k rolování nemusí dojít – vytvoří se planární tvar podobný kaolinitu. Zatímco destičkovitý halloysit vždy obsahuje poměrně více Fe, tubulární je na Fe chudý. Churchman a Theng, 1984 navíc vyzorovali, že délka trubek se snižuje s rostoucím obsahem Fe. Všeobecně je ale známé, že vztahy mezi chemickým složením a morfologií, které jsou založeny na celkových analýzách, mohou klamat (Joussein et al., 2005).

Tubulární halloysit vzniká krystalizací z roztoku při zvětrávání nebo hydrotermální alteraci obvykle ze živců a slíd (Singh a Gilkes, 1992). Někteří navrhují (Robertson a Eggleton, 1991; Singh a Gilkes, 1992), že tubulární forma halloysitu může vzniknout také deformací deskovitého kaolinitu.

Morfologie kulovitých částic je ještě více nepravidelná než u tubulárních forem. Částice tvoří mnoho slupek, takže struktura vypadá jako „zelí nebo cibule“ ( Kohyama et al., 1982; Churchman et al., 1995; Jiménez-Millán et al., 2008).

V kulovitých halloysitech obsah Fe značně kolísá. Na rozdíl od tubulárních a destičkovitých halloysitů, vznik kulovitých částic nezávisí na obsahu Fe, ale může být více ovlivněn stupněm rozpouštění původního materiálu. Kulovité nebo pseudo-kulovité částice mívají průměr 0,05-0,5  $\mu\text{m}$  (Churchman a Theng, 1984) a nejčastěji vznikají zvětráváním vulkanického popela a pemz (Joussein et al., 2005).

### **2.3. Mezivrstevní voda a dehydratace**

Schopnost halloysitu vázat vodu v mezivrsteví je znakem, který ho odlišuje od kaolinitu. Obsah vody u halloysitu (10 Å) je přibližně 12,3 hm. % (Kohyama et al., 1978), což odpovídá dvěma molekulám vody ve strukturní jednotce. Bailey (1990) uvádí, že v mezivrsteví mohou být vázány i vyměnitelné kationty, pokud je vrstevní náboj vyšší díky substitucím  $\text{Al}^{3+}$  za  $\text{Si}^{4+}$  v tetraedrické pozici. Halloysity mají ale těchto substitucí velmi málo (Newman et al., 1994). Mezivrstevní voda halloysitu (10 Å) snadno a nevratně unikne při nízké vlhkosti okolního vzduchu, ve vakuu nebo při středním zahřátí. Proto je halloysit (7 Å) běžnější na nebo blízko povrchu země, který během sezóny vysychá (Churchman a Carr, 1972, 1975; Churchman et al., 1984), zatímco halloysit (10 Å) ve větších hloubkách. Přejdem halloysitu (10 Å) na halloysit (7 Å) se zabýval Kautz a Ryan (2003). Tento proces je zřejmě kontrolovaný kinetickými faktory. Churchman (1970) předpokládal, že halloysit (10 Å) je metastabilní člen a stabilní formou je halloysit (7 Å). Mezivrstevní voda nemůže být běžně získána při namočení vzorku do vody, neboť dehydratace je u halloysitu nevratný proces. Nicméně de Souza Santos et al. (1966) zjistili, že destičkovitý halloysit z Brazílie částečně rehydratuje ve vodě po vysušení na vzduchu na několik hodin. Rehydratace může být také nepřímo způsobená během interkalace organickými látkami z vodných roztoků.

Teplota dehydratace halloysitu se snižuje s klesající relativní vlhkostí okolní atmosféry (Hughes, 1966). Kohyama et al. (1978) například ukázal, že halloysit (10 Å) nedehydratoval

na halloysit ( $7 \text{ \AA}$ ) při teplotě  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $40 \%$ , ale při teplotě  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $100 \%$ .

#### **2.4. Specifický povrch (SSA)**

Hodnoty specifického povrchu hlavně závisí na přípravě vzorku a způsobu stanovení. Pro halloysity z Nového Zélandu a Austrálie byly hodnoty SSA větší ( $50 - 60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) než pro kaolinity ( $5 - 39 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) (Churchman et al., 1995). Birell et al. (1955) ale dříve uvedl hodnoty, které dosahovaly až  $137 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  a to pro halloysity pocházející z vulkanického popela na Novém Zélandě, obsahující cca  $5 \text{ hm. } \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ . Hart et al. (2002) změřil hodnoty specifického povrchu  $88 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  pro minerály skupiny kaolinitu pocházející z Indonésie a uvedl, že se snižují se vzrůstajícím obsahem Fe (u halloysitových zemin z Indonésie), zatímco z Austrálie zůstávají s rostoucím obsahem Fe konstantní.

#### **2.5. Kationtová výměnná kapacita (CEC), aniontová výměnná kapacita (AEC)**

Podle literatury se CEC halloysitů pohybuje v rozmezí  $2 - 60 \text{ cmol}_c\text{kg}^{-1}$  a u kaolinitů  $1 - 15 \text{ cmol}_c\text{kg}^{-1}$  (Joussein et al., 2005). Nicméně bylo také prokázáno, že vzorek halloysitu s největším měrným povrchem ve skutečnosti obsahuje také smíšenou strukturu kaolinit – smektit (Joussein et al., 2005), což může být důvodem zvýšené CEC halloysitů. Zvýšení CEC může být také způsobeno rostoucím obsahem Fe a sníženým obsahem Al, což vysvětluje substituce  $\text{Fe}^{2+}$  za  $\text{Al}^{3+}$  v oktaedrické pozici halloysitu nebo nestechiometrická substitucí  $\text{Fe}^{3+}$  za  $\text{Al}^{3+}$  (Soma et al., 1992; Soma a Theng, 1998).

Výše CEC halloysitu je ovlivněna velikostí náboje. Například u půdních halloysitů se předpokládá širší substituce  $\text{Al}^{3+}$  za  $\text{Si}^{4+}$  v tetraedrické síti a tedy nízký permanentní (vrstevný) náboj, kompenzovaný hydratovanými vyměnitelnými kationty (Bailey, 1990) - mezivrstevní voda v halloysitu tak tvoří hydratační obal kationů vyrovnávající náboj. Většina celkového náboje halloysitů je ale zřejmě variabilní a souvisí s povrchovými defekty, tedy i velikostí částic a možná i jejich morfologií. Ma a Eggleton (1999) předpokládali, že o něco vyšší náboj (a tedy i hodnoty CEC) mají tubulární formy halloysitů než ostatní, což je způsobeno lokálním nábojem v mikropórech trubek. Míra adsorpce iontů u halloysitu je také limitována jejich koncentrací v okolí. (Delvaux et al., 1992). Hlavními kationty, které může halloysit adsorbovat z vodných roztoků, jsou  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$  a  $\text{Cs}^+$  (Joussein et al., 2005).

## 2.6. Identifikace

Odlišení halloysitu 7 Å od neuspořádaného kaolinitu je většinou obtížné (obzvláště ve společné směsi), neboť mají podobnou strukturu. V některých vzorcích se kaolinit koncentruje v hrubší jílové frakci, zatímco halloysit je obohacen ve frakci jemnější. Obecně platí, že relativní množství halloysitu se snižuje s rostoucím stupněm zvětrávání. Nicméně obě formy se mohou vyskytovat nezávisle na sobě. Proces přeměny kaolinitu na halloysit je doprovázený zvýšenou hydratací a růstem CEC. Díky hydrataci ztrácí kaolinit strukturní pevnost a může vzniknout spirálovitý halloysit. Proces přeměny kaolinitu na halloysit v přírodním prostředí není přesně známý.

Halloysit může být charakterizován pomocí různých instrumentálních metod, především práškovou RTG difrakcí (XRD), termální analýzou (DTA) a infračervenou spektroskopií (IR) nebo Ramanovou spektroskopií. Ke sledování krystalové struktury halloysitu se používají transmisní a skenovací elektronová mikroskopie (TEM a SEM).

### 2.6.1. RTG difrakce (XRD)

Rentgenová difrakční analýza (rentgenová difrakce) je fyzikálně-chemická metoda zabývající se studiem interakce krystalických vzorků s rentgenovým zářením. Prvními fyziky, kteří se těmito otázkami systematicky zabývali, byli M. v. Laue, W. H. Bragg a jeho syn W.L. Bragg. Při průchodu RTG záření krystalem dochází k difrakci a toto záření následně dopadá na stínítko (detektor). Pro každý krystal vznikne unikátní difrakční vzor na stínítku. Aby mohlo dojít k difrakci, musí být splněny určité geometrické podmínky mezi svazkem dopadajícího RTG záření a orientací struktury krystalu. Tyto podmínky lze vyjádřit dvěma způsoby: Braggovou rovnicí nebo soustavou Laueho rovnic. Oba způsoby jsou popisem téhož jevu a nijak se nevyklučují. Jsou pouze výsledkem odlišného pohledu na jev difrakce.

Vyhodnocením difrakčního záznamu získaného změřením práškového vzorku získáme sadu mezirovinných vzdáleností  $d_{hkl}$ , které odpovídají jednotlivým mřížkovým rovinám  $hkl$ , intenzita difrakcí  $I_{hkl}$  souvisí také (nejenom) s jejich četností. Principem identifikace RTG záznamu je porovnání naměřených hodnot  $d_{hkl}$  a  $I_{hkl}$  s databází rentgendifrakčních dat všech známých krystalických látek.

Halloysit (10 Å) má intenzivní bazální 001 difrakci na 10,1 Å, což odpovídá součtu tetraedrické a oktaedrické sítě 1:1 (7,1 Å) a jedné vrstvy molekul vody (3 Å). Halloysit (10 Å) může snadno přejít na halloysit (7 Å). Dehydrataci halloysitu (10 Å) během měření se může předejít použitím vodou nasycených keramických dlaždic jako držáků vzorku. Identifikace halloysitu (7 Å) je nejasná, protože difrakční záznam je téměř identický se záznamem

neuspořádaného kaolinitu (Brindley, 1980), obzvláště pokud jsou oba typy přítomné ve směsi. Halloysit (7 Å) obvykle vykazuje velmi širokou a slabou bazální difrakci mezi 7,2 – 7,6 Å díky tubulární morfologii, vysokému stupni neuspořádání, malé velikosti krystalů a vnitřnímu vrstvení s rozdílnými hydratačními stavy (Brindley, 1980). Zahřátím vzorku na 100 – 350 °C se bazální difrakce zvýrazňuje a snižuje se i mezirovinná vzdálenost na 7,2 Å, nikdy ale níže než na 7,14 Å, což je hodnota typická pro kaolinit.

### 2.6.2. Termální analýza (DTA)

Metoda měření průběhu rozdílu teploty vzorku a referenčního vzorku během plynulého přísunu tepelné energie (tepelné zabarvení reakcí). Měří se zpravidla při lineárním zvyšování teploty nebo při konstantním přísunu tepla. V kombinaci s analytickými vahami lze měřit úbytky hmotnosti při fázových přeměnách.

Záznam termální analýzy pro hydratovaný halloysit většinou charakterizují tři události: 1) endotermický pík mezi 50 – 150 °C, odpovídající ztrátě adsorbované vody (na povrchu a v mezivrství); 2) endotermický pík v rozmezí 450 – 600 °C odpovídající strukturní dehydroxylaci, a 3) exotermický pík mezi 885 – 1000 °C je přisuzován vzniku nových fází (Joussein et al., 2005). Křivka DTA pro halloysit 7 Å se liší pouze absencí prvního endotermického píku. DTA se využívá k předběžnému určení obsahu halloysitu ve směsi s kaolinitem na základě měření relativní intenzity jejich dehydroxylačních píků (Hewitt a Churchman, 1982). Tato metoda nese jistá rizika, neboť tvar a pozice dehydroxylačních píků jsou ovlivněny velikostí částic, stupněm krystalizace, substitucemi ve struktuře a nečistotami (např. alofán).

### 2.6.3. Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Infračervená spektroskopie je analytická metoda k identifikaci a strukturní charakterizaci organických i anorganických látek. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78 – 1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800 – 10 cm<sup>-1</sup>. Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (13000 - 4000 cm<sup>-1</sup>), střední (4000 - 200 cm<sup>-1</sup>) a vzdálenou infračervenou oblast (200 - 10 cm<sup>-1</sup>), přičemž nejpoužívanější je střední oblast.

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech



transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmittance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje ( $I_0$ ). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus  $1/T$ . Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočeta, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární. Absorpční pásy mající vrcholy v oblasti **valenčních vibrací**  $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např.  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  aj.). Oblast  $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$  se nazývá oblast **deformačních vibrací** (tzv. „fingerprint region“) a je charakteristická pro každou látku nebo minerál.

Přestože mají kaolinit a halloysit mají velmi podobná IČ spektra, existují některé rozdíly. Zatímco halloysit má pouze dva  $\text{Al}_2\text{OH}$  pásy na vlnočtech  $3695$  a  $3620 \text{ cm}^{-1}$ , kaolinit má v této oblasti tři nebo čtyři pásy (závislé na strukturním uspořádání). Také v oblasti vazebných vibrací lze u halloysitu nalézt jediný  $\text{Al}_2\text{OH}$  pás na  $920 \text{ cm}^{-1}$ , zatímco kaolinit má ještě vibraci na  $938 \text{ cm}^{-1}$ . Navíc Fe – bohatý halloysit vykazuje pás na  $3600 \text{ cm}^{-1}$  a zdvojený slabý pás blízko  $875 \text{ cm}^{-1}$  (Watanabe et al., 1992). Podobné pásy (na  $3600$  a  $875 \text{ cm}^{-1}$ ) jsou přítomné v IČ spektru Fe – bohatých kaolinitů (Petit a Decarreau, 1990; Delineau et al., 1994; Petit et al., 1998), v IČ spektru smíšené struktury kaolinit – nontronit a v IČ spektru smíšené struktury halloysit – smektit). Halloysit dále vykazuje dva slabé pásy na  $3600$  a  $3550 \text{ cm}^{-1}$ , které jsou připisány OH skupinám v mezivrstvi (Frost a Kristóf, 1997).

#### 2.6.4. Modifikace mezivrstvi (interkalace)

Interkalace anorganických i organických sloučenin do halloysitů má velký význam pro vědecké a průmyslové využití. Mezirovinná vzdálenost vzniklých komplexů musí být větší než  $10,1 \text{ \AA}$ , což odpovídá hydratovanému halloysitu za předpokladu, že jsou interkalovány molekuly větší než voda (Joussein et al., 2005). Mezi nejčastější organické interkalované sloučeniny patří ethanol, methanol, glycerol, ethylen glycol, aceton, dimethylsulphoxid (DMSO), hydrát hydrazínu, formamid, acetamid a močovina. Interkalace vede k expanzi vrstev podél osy  $c$  a tato změna je snadno identifikována pomocí RTG difrakce. Rychlost a stupeň interkalace do struktury halloysitu  $10 \text{ \AA}$  závisí více na vlastnostech organické sloučeniny než na vlastnostech minerálu. Přesto vznik komplexů s částečně nebo úplně dehydratovaným halloysitem je také ovlivněn velikostí částic, krystalinitou a obsahem Fe. Velké částice a nízký obsah Fe podporují vznik takových komplexů (Churchman et al., 1984). Některé typy interkalací mají i diagnostický význam, zvláště pro směsi kaolinitu a halloysitu  $7 \text{ \AA}$  (Hillier a Ryan, 2002). Halloysit  $10 \text{ \AA}$  je od kaolinitu jednoduše odlišen podle jeho bazální

difrakce ( $d_{001}$ ), ale pro halloysit  $7\text{\AA}$  to bývá obtížnější. Nicméně halloysit ( $7\text{\AA}$  i  $10\text{\AA}$ ) se obecně snáze interkaluje organickými molekulami než kaolinit. Churchman et al. (1984) vyvinuli jednoduchý způsob na odlišení fází, který je založený na interkalaci halloysitu formamidem. Zatímco halloysit  $7\text{\AA}$  při kontaktu s formamidem okamžitě vytvoří mezivrstevní komplex a expanduje na bazální difrakci  $10,2\text{\AA}$ , kaolinit neexpanduje ani po několika hodinách přes  $7,2\text{\AA}$  (Joussein et al., 2007). Obsah halloysitu ve směsi lze pak relativně vypočítat z poměru intenzit bazálních difrakcí na  $10\text{\AA}$  a  $7\text{\AA}$   $\{I_{10} / (I_{10} + I_7)\}$  (Churchman et al., 1984; Joussein et al., 2005).

## 2.7. Výskyt halloysitů na světě

Halloysit je výsledkem zvětrávání, pedogeneze nebo hydrotermální alterace hornin, vulkanických skel a pemz (Bobos a Gomes, 1998; Lee a Gilkes, 2005).

V Japonsku vznikly některé halloysity hydrotermální alterací místních vulkanických hornin (tufů a tufových sedimentů) za účasti kyselých roztoků bohatých na rozpuštěné sírany v asociaci s ložisky síry (Joussein et al., 2005).

Ložiska halloysitu na Novém Zélandu se nachází na severním ostrově a mezi nejznámější patří Opotiki, Te Puke a Matauri Bay. Halloysit zde vzniká nízkoteplotní ( $< 80\text{ }^\circ\text{C}$ ) hydrotermální alterací ryolitových hornin znásobenou zvětráváním, která proběhla během Pliocenu až Pleistocenu. Alterace se vyskytuje v systému zvětralých ryolitových dómů (Harvey a Murray, 1997).

Jedním z největších světových producentů kaolínu je Brazílie. Ložiska jsou výsledkem hydrotermální a následně i supergenní alterace – zvětrávání. Ve vnějších alteračních zónách se nachází asociace halloysit-kaolinit, v centrální zóně pak pouze křemen. Pegmatity se vyskytují i na severovýchodě země, ale alterační zóny neobsahují žádný halloysit s tabulární strukturou. Dalším zdrojem halloysitů jsou kaolinizované granity vyskytující se opět na JV Brazílie v okolí města Sao Paulo. Ložiska také obsahují směs kaolinitu a  $7\text{\AA}$  halloysitu (Wilson et al., 2006).

Čínská kaolínová ložiska vzniklá na různě alterovaných granitech obsahují většinou směs pseudo-hexagonálního kaolinitu a tubulárního halloysitu (Wilson, 2004).

Halloysit se také vyskytuje v nově tvořených půdách, které vznikají z vulkanického popela. Tohoto typu je ložisko na Havaji, kde na vznik působí rozdílné klimatické podmínky. Půdy se vyvíjely v humidním tropickém podnebí s krátkým obdobím sucha (1 - 3 měsíce). Při vyšších srážkových úhrnech dojde k silné desilifikaci a v půdách pak převládá alofán. Obsah halloysitu se tak v půdách na Havaji s rostoucími srážkovými úhrny snižuje (Ziegler et al.,

2003; Singer et al., 2004; West et al., 2004). V literatuře je diskutován přechod alofánu na halloysit v rámci sekvence: vulkanický popel – alofán – halloysit 10 Å - halloysit 7 Å - kaolinit. Tato představa byla úspěšně přijímána autory přibližně do roku 1980. Po té v dalších pracích byla tato myšlenka zpochybněna, protože taková transformace není pravděpodobně možná v pevné fázi. Jak v případě Al – bohatých i Si – bohatých alofánů by muselo bezpodmínečně dojít k rozpuštění alofánu a znovu k vysrážení halloysitu (Joussein et al., 2005).

Halloysit může vzácně vznikat i podmořskou hydrotermální alterací, kdy se mísí studená mořská voda s horkými hydrotermálními fluidy. Vznik halloysitu v tomto prostředí spadá do počáteční fáze alterace vulkanických skel nebo hornin a je spojen s vysokou aktivitou síry (Marumo a Hattori, 1999).

Nezvyklý je halloysit v sedimentárních ložiscích. Přesto se může tvořit v krasových oblastech nebo jeskynních sedimentech při jejich kyselém zvětrávání nebo kyselá nízkoteplotní hydrotermální alteraci (Joussein et al., 2005).

## 2.8. Možnosti syntézy

Bylo již provedeno mnoho pokusů o syntézu minerálů skupiny kaolinitu, a to krystalizací z alumosilikátových gelů nebo zředěných roztoků a nebo též alterací geologických materiálů (např. vulkanická skla, živce, jiné jíly atd.) (Fialips et al., 2000). Většina z nich byla ale neúspěšná.

Pokud se při syntéze získá minerál ze skupiny kaolinitu, jedná se spíše o kaolinit než o halloysit. Hlavní problém syntézy halloysitu pravděpodobně spočívá ve volbě vhodné teploty. Vznik halloysitu je pravděpodobnější za nižších teplot (méně než 150 °C) (Joussein et al., 2005). A pokud halloysit vznikne, zpravidla jen ve velmi malém množství.

Halloysit se podařilo vytvořit například:

- z vodných roztoků, obsahující alterované živce, při teplotě 25 °C (za 50 dní) a při 78 °C (za 140 dní) (Busenberg, 1978)
- z gibbsitu v křemičitém roztoku při teplotě 25 °C (Bogatyrev et al., 1997)
- z obsidiánu za kyselých podmínek při teplotě 150 °C (Kawano a Tomita, 1995)

## **2.9. Ekonomický význam halloysitů**

Z historie je již známo, že halloysit se používal na výrobu porcelánu a vysoce kvalitního nádobí (Wilson, 2004). Mikroskopické trubičky halloysitu bývají součástí barev, těsnidel, maziv, prostředků hubící plevel, repelentů proti škůdcům a prostředků pro domácnost.

Velmi často se halloysit používá v katalyzátorech, jako plniva do polymerů, plastů, kompozitů a jiných podobných materiálů.

Vzrůstající zájem zaznamenávají v současné době technologie pro výrobu keramiky. Halloysitové trubky mohou být potažené metalickými a jinými sloučeninami k dosažení různých elektrických, chemických a fyzikálních vlastností, které se dají využít hlavně v high-tech aplikacích (např. filtry absorbující radioaktivní materiály).

Halloysity mohou být použity také jako molekulární síta v široké škále využití: separace kapalných a plynných směsí, průmyslové čištění nebo opravy důlních drenáží.

### 3. MATERIÁLY

#### 3.1. Studované vzorky halloysitů

K vlastnímu výzkumu bylo získáno 12 vzorků halloysitů. Jedenáct z nich pochází přímo z významných světových ložisek a jeden referenční vzorek byl dodán firmou Aldrich s označením „halloysit“ bez bližší specifikace. Jejich označení a původ (lokalita a dodavatel) jsou shrnuty v tabulce 1. V následujícím textu jsou popsána jednotlivá ložiska a jejich geologické poměry.

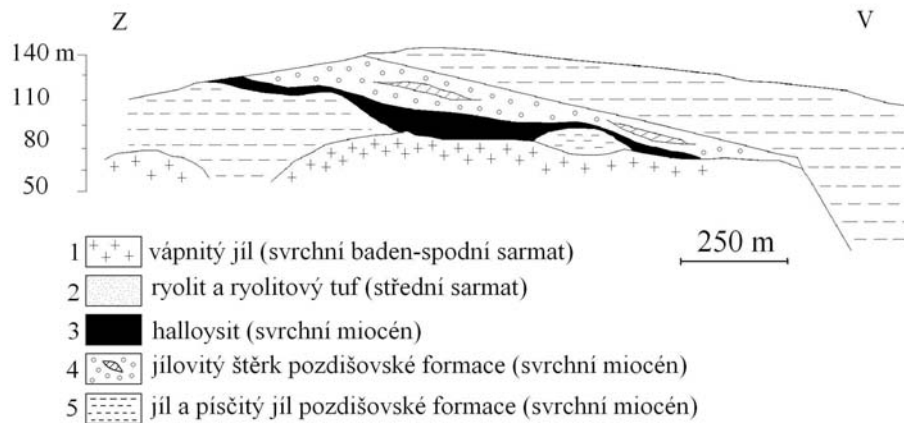
Tab 1. Seznam studovaných vzorků halloysitů.

<b>vzorek</b>	<b>lokalita</b>	<b>dodavatel</b>
Hall 1	Biela hora, Michalovce, Slovensko	RNDr. Irena Hanusová, PhD.
Hall 2	Matauri Bay, Nový Zéland	E. Joussein, Dr.
Hall 3	Zunyi, Čína, grade A	I. R. Wilson, Dr.
Hall 4	Dragon Mine, Utah, USA	I. R. Wilson, Dr.
Hall 5	Qianxi, Čína, grade A	I. R. Wilson, Dr.
Hall 6	Dafang, Čína, grade A	I. R. Wilson, Dr.
Hall 7	Turplu, Balikesir, Turecko	I. R. Wilson, Dr.
Hall 8	Ba Ye Dong Dafang, Čína, růžový	I. R. Wilson, Dr.
Hall 9	Ba Ye Dong Dafang, Čína, grade A	I. R. Wilson, Dr.
Hall 10	Ilicaiboba, Balikesir, Turecko	I. R. Wilson, Dr.
Hall 11	Turplu, Balikesir, Turecko	Prof.Dr. O. Isik Ece
Hall 12	-	Sigma - Aldrich

##### 3.1.1. Ložisko Biela hora u Michalovců, Slovensko (vzorek Hall 1)

Na území ČR se významná ložiska halloysitu nenacházejí. Nejbliže se ložiskově významné akumulace halloysitů nacházejí ve východoslovenské nížině. Jedná se o ložisko Biela hora u města Michalovce. Ložisko bylo dlouho považováno za kaolín, ale později se moderními metodami potvrdilo, že jde o halloysit. Ložisko obsahuje vedle dehydratovaného halloysitu také kaolinit s nedokonale uspořádanou strukturou. Na obrázku (obr. 1) je znázorněn řez ložiskem, kde v podloží vystupují svrchnobadenské až spodnosarmatské brakické vápnité jíly, na kterých leží komplex ryolitů a pyroklastik středního sarmatu, postižený argilitizací (Kraus a Kužvart, 1987). Nejsvrchnější partie ložiskové výplně, která má tvar pravidelné čočky o

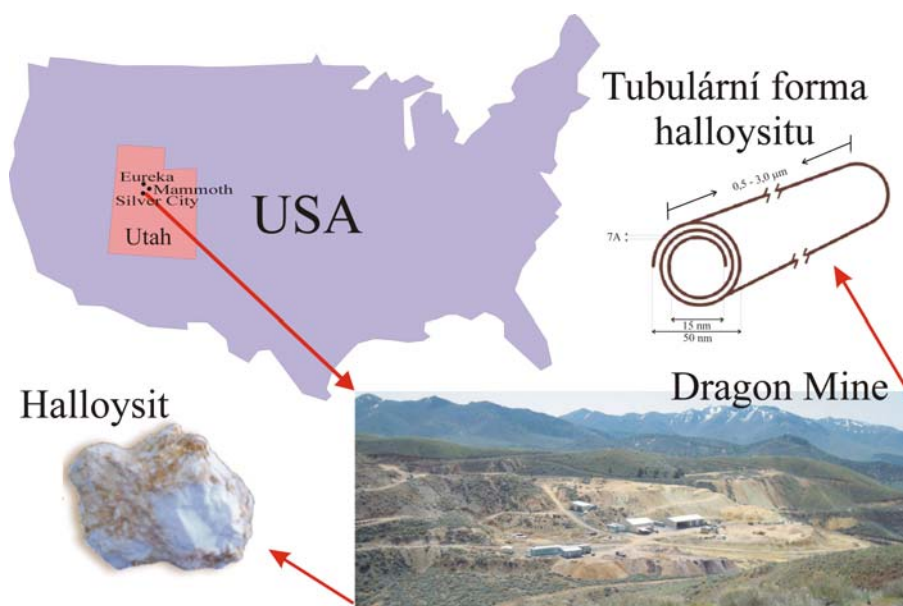
maximální mocnosti 36 m, jsou částečně přeplavené, ale podstatná část nejeví známky redepozice. V nadloží ložiska vystupuje komplex pozdišovské štěrkové formace ze svrchního miocénu. Původně se předpokládalo, že halloysit vzniká hydrotermálním postvulkanickým procesem v pliocénu. Později byl ale vznik halloysitu připsán zvětrávání ryolitů a jejich tufů před uložením pozdišovské štěrkové formace.



Obr. 1 Geologický řez ložiskem Biela hora u Michalovců (upraveno podle Krause a Kužvarta, 1987).

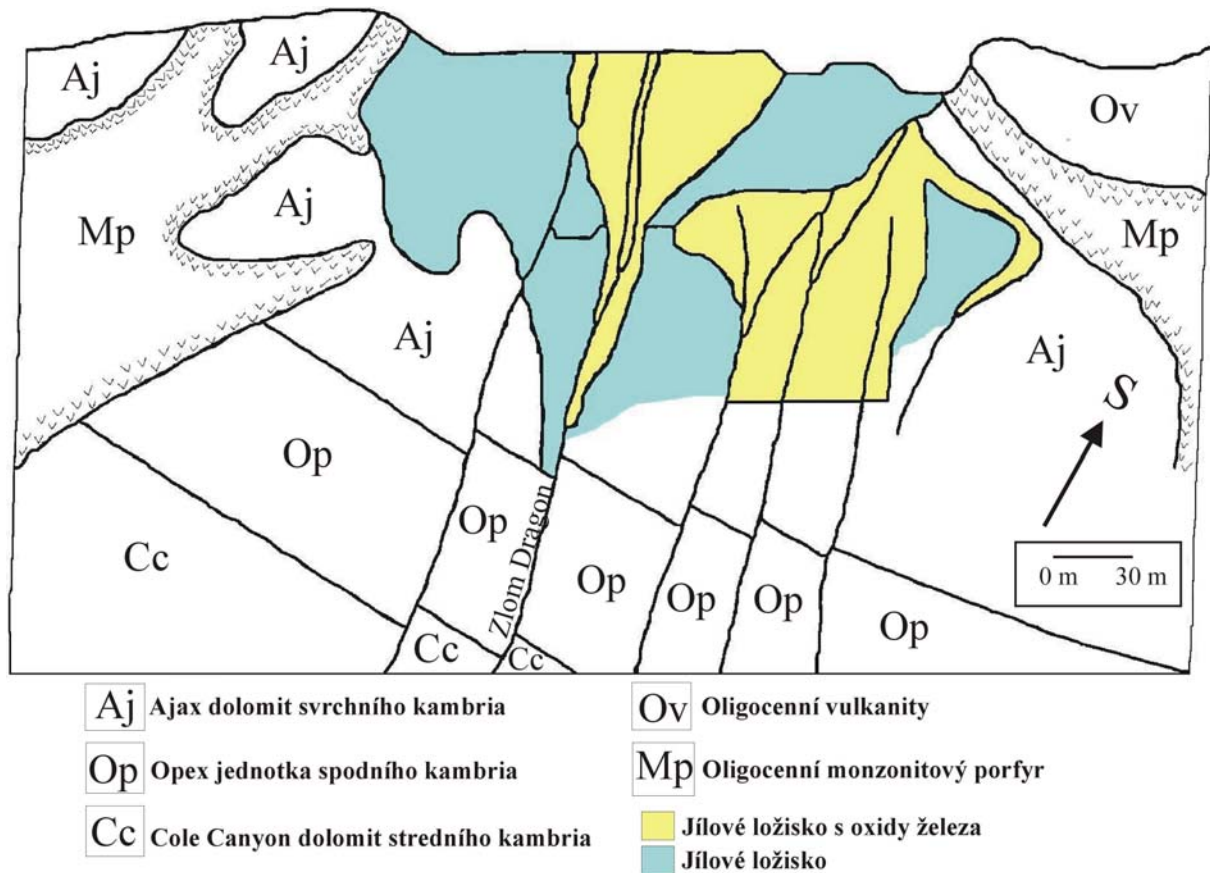
### 3.1.2. Ložisko Dragon Mine, Utah, USA (vzorek Hall 4)

Ložisko se nachází mezi městy Silver City, Eureka a Mammoth ve státě Utah v USA (obr. 2). Vzniklo během Barremu ve spodní křídě.



Obr. 2 Mapa ložiska Dragon Mine s tubulárním halloysitem.

Jedná se o rozlehlé, masivní, ale poněkud nepravidelné nahrazení alterovaných vápenců podél nebo blízko kontaktu s vyvřelými horninami (García et al., 2009). Tato oblast vápenců je na západě, jihu a východě obklopena monzonitovým porfyrem a zároveň celá protnutá hlavním zlomem Dragon a jinými SV-JZ zlomy (obr. 3).



Obr. 3 Profil ložiska Dragon Mine ve státě Utah, USA.

Horké mineralizované roztoky proudily těmito trhlinami a když se dostaly do kontaktu s mramorovaným Ajax dolomitem, ochladily se a částečně neutralizovaly. Když se pH zvýšilo, Al a Si v roztoku zreagovaly s dolomitem za vzniku hydratovaného halloysitu a jiných minerálů (hydratované oxidy železa a manganu, malé množství gibbsitu, kaolinitu, alunitu a do 0,5 % jemně vtroušeného pyritu). Vedoucí společností, která těží halloysit na tomto ložisku s komerčním názvem Dragonit, se jmenuje Applied Minerals. Vlastnosti halloysitu, které tato společnost uvádí, jsou shrnuty v tabulce 2.

Tab. 2 Výsledky analýz Dragonitu společnosti Applied Minerals.

<b>délka</b>	1,75 µm	<b>Chemická analýza</b> [%hm.]			
<b>vnitřní průměr</b>	15 nm	SiO <sub>2</sub>	40,5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1
<b>vnější průměr</b>	50 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,4	SO <sub>3</sub>	0,3
<b>index lomu</b>	1,54	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 2,0		
<b>pH</b>	6,5 - 6,9	TiO <sub>2</sub>	0,1		
<b>CEC</b>	8 meq/100g	MnO	0,1		
<b>specifický povrch</b>	64,66 m <sup>2</sup> /gm	MgO	0,7		
<b>objem pórů</b>	1,2 - 1,34 ml/gm	CaO	1,8		
<b>velikost částic</b>	100% < 5 µm	K <sub>2</sub> O	0,3		
<b>velikost částic</b>	90% < 2 µm	Na <sub>2</sub> O	0,4		

### 3.1.3. Ložiska v oblasti Turplu, Turecko (Hall 7, 10, 11)

Ložiska hydratovaného halloysitu s vysokou čistotou [Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O] a alunitu [KAl<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>] jsou velmi vzácné, protože poskytují Al- a K- bohaté zdroje pro průmyslové materiály (např. keramika, cement a hnojiva) a strukturální formy pro nanotechnologii (Ece a Schroeder, 2007). Ložiska se nachází v severozápadní provincii Balıkesir v Turecku (obr. 4).



Obr. 4 Mapa provincie Balıkesir, Turecko.

Nejstarší jednotkou v okolí jílového ložiska je permský vápenec spojený s triasovým komplexem Karakaya, který představuje hlavně nízce metamorfované spilitické bazalty s velkými vápencovými bloky, břidlice, jílovec, radiolarit, pískovec, kvarcit, konglomerát a



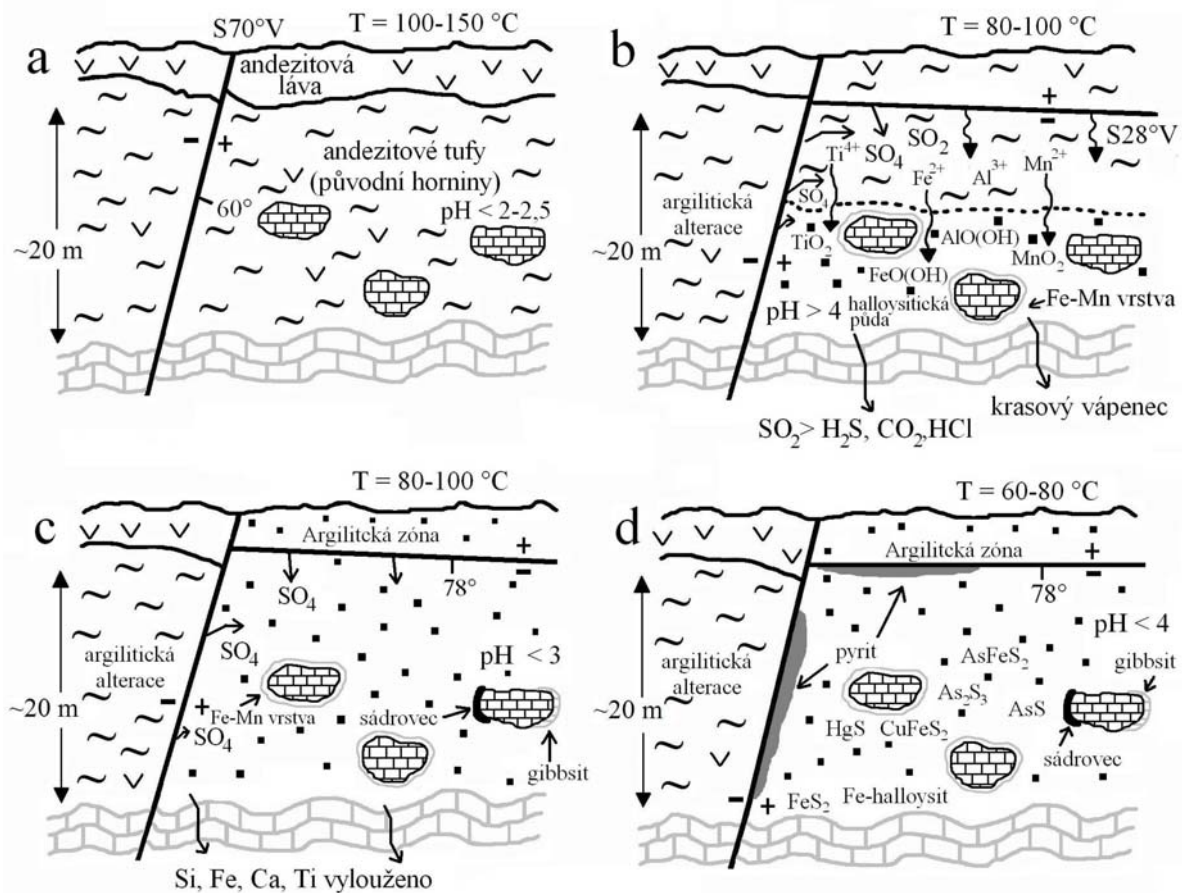
prachovec. Karakaya komplex zahrnuje několik tektonostratigrafických jednotek, z toho čtyři hlavní jednotky byly rozpoznány na Biga Peninsule (Nilüfer, Hodul, Orhanlar Greywacke, Çal). První dvě jednotky jsou právě odkryté ve studované oblasti. Nejnížší jednotkou komplexu je jednotka Nilüfer a je odkrytá na severovýchodě u města Yenice. Tvoří ji obrovské tufy a vulkanické horniny s vložkami mramoru a fylitů. Hodul jednotka je odkryta směrem na západ od halloysitového ložiska Turplu a směrem na sever od města Yenice.

Tektonické poměry pozdního až středního kenozoika souvisejí s kolizí euroasijské a arabské kontinentální desky, která vedla k vyšší tloušťce a zkrácení východní Anatolie. Anatolský blok se pak posouval západně podél severoanatolské zlomové (SAZ) zóny, která způsobila severo-j jižní extenzi díky východo-západní kompresi oblasti. Miocénní vulkanity charakterizované uložením alkalických tufů, pemz a pyroklastických hornin, byly v tomto extenzním režimu modifikovány. SV-JZ *en échelon* zlomy (žebříčkovité struktury šikmo uspořádané vůči strukturní zóně, kterou tvoří) představují západní konec segmentů SAZ zóny na Biga Peninsule. Hlavní zlomové směry představují zlom Manyas-Danişment na jihovýchodě, zlom Yenice-Gönen uprostřed a zlom Sariköy-Inova na severozápadě. Ložiska halloysitu a alunitu v oblasti Turplu se nachází na jihu zlomové zóny Manyas-Danişment a v oblasti Ilicaiboba na východě zlomové zóny.

Vulkanická aktivita se šířila ve dvou fázích. První ovlivnila sever Egejského oblasti od oligocénu do středního miocénu a druhá začala ve středním pliocénu a pokračuje do současnosti. Mezi těmito dvěma fázemi se ojediněle objevuje vulkanismus s rozdílným petrogenetickým charakterem. Během svrchního miocénu byla poměrně široká oblast pokryta andezity, dacity, ryolity a kyselými tufy s několika velkými granodioritovými plutony umístěnými jako mělké intruze.

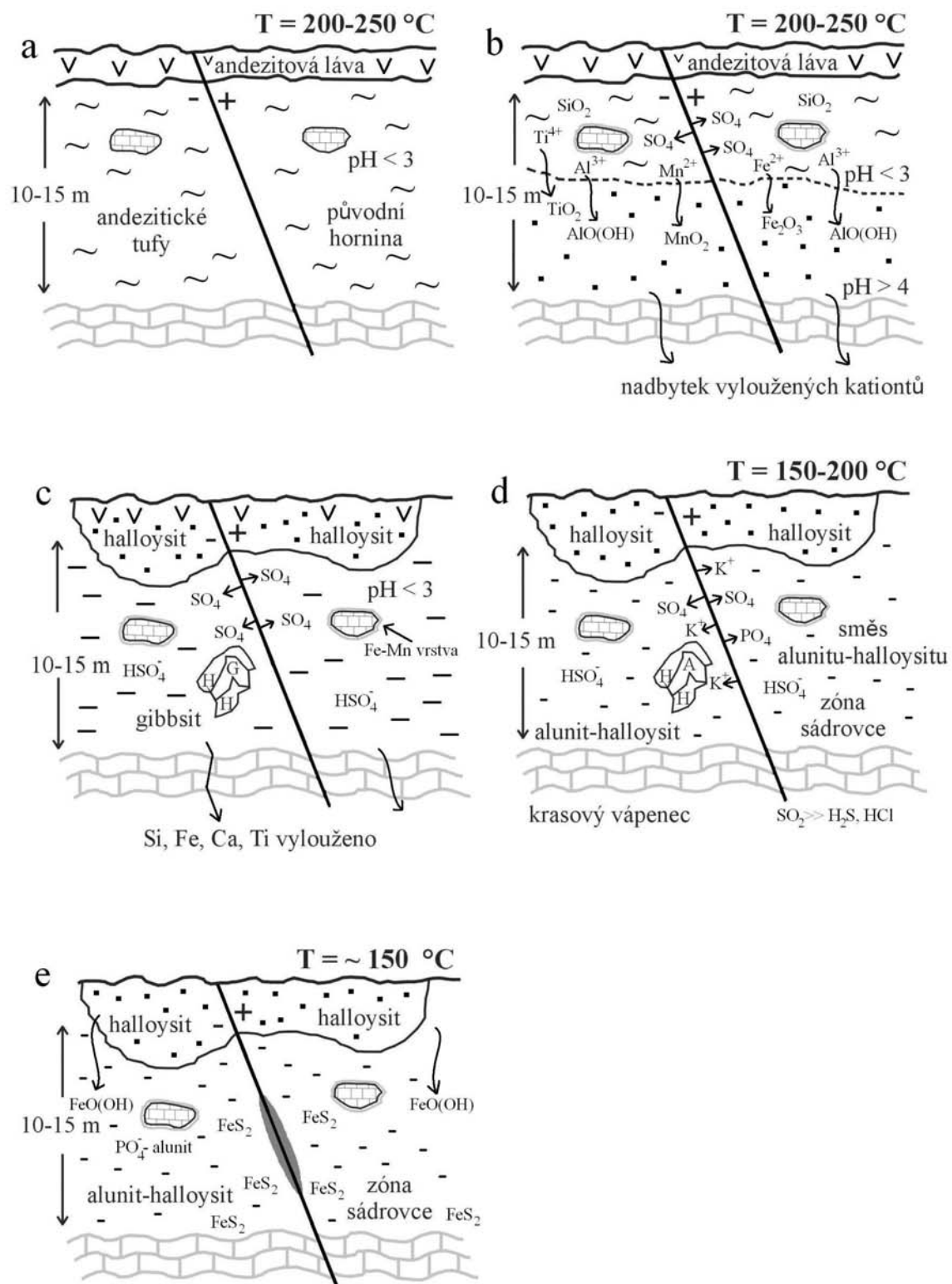
Vznik halloysitu je rozdělen do tří hlavních fází. Jedná se nízkoteplotní model vzniku. V první fázi (obr. 5a,b) procesy chemického loužení andezitových tufů kyselými hydrotermálními SO<sub>4</sub>-bohatými roztoky (pH < 3) ovlivnily mobilitu některých prvků. Halloysitové ložisko se přitom utvořilo jako nepropustná zóna v okolí vápencových bloků, které neutralizovaly pronikající kyselé roztoky až na pH > 4. V rámci hydrotermálního procesu docházelo k nízké sulfidizaci. Ve druhé fázi (obr. 5c) došlo k 50 % přeměně původních tufů za vzniku halloysitové zeminy. Halloysit přitom krystalizoval z gelů kyseliny křemičité vzhledem k pokračujícímu loužení Si z původních hornin při pH 2-3. V poslední fázi (obr. 5d) již v redukčních podmínkách došlo k vysrážení pyritu podél zlomové zóny a na

kontaktu původních hornin s vápencem. Uvnitř halloysitového ložiska nepravidelně vzniklo také malé množství jiných sulfidů ( $\text{HgS}$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{AsFeS}_2$ ).



Obr. 5 Nízkoteplotní model vzniku halloysitu (upraveno podle Ece et al., 2008).

Společný výskyt alunitu a halloysitu souvisí s výšeteplotním procesem, který se výše uvedenému v ostatních rysech podobá. Je rozdělen do 4 fází. První fáze (obr. 6a,b) je zcela shodná jako u nízkoteplotního modelu, liší se skutečně jen vyšší teplotou. Obě strany zlomové zóny byly ovlivněny  $\text{SO}_4$ -bohatými kyselými hydrotermálními roztoky. Ve druhé fázi (obr. 6c) došlo až k 50 % přeměně původních tufů a v závislosti na pH, teplotě a migraci Si také ke krystalizaci gibbsitu a halloysitu. Ve třetí fázi (obr. 6d) pak došlo ke vzniku alunitu z gibbsitu působením síranových iontů za nízkého pH. Společně vznikly i výšeteplotní minerály kaolinitové skupiny (dickit, nakrit). Některé alunitové vzorky jsou bohaté na fosfáty. V poslední fázi (obr. 6e) za redukčních podmínek vznikl opět pyrit podél zlomové zóny a ve spodní části konsolidovaného vápence.



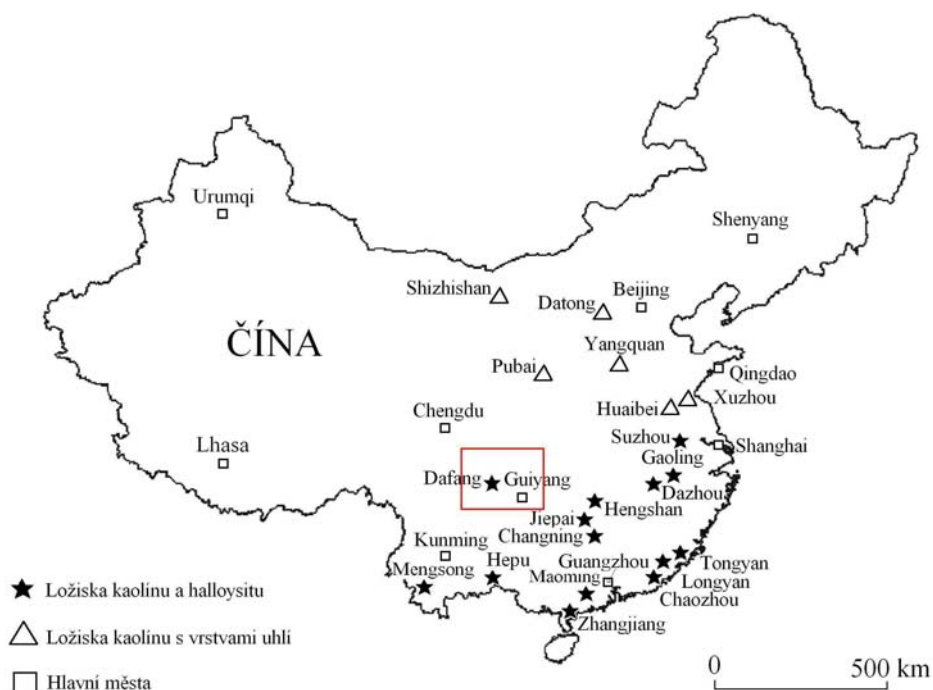
Obr. 6 Výšeteplotní model vzniku alunitu a halloysitu (upraveno podle Ece et al., 2008).

### 3.1.4. Ložiska v provincii Guangxi, Čína (Hall 3, 5, 6, 8, 9)

Zájmové území ložisek halloysitu je znázorněno na obrázku (obr. 7). Největší ložiska kaolínu v Číně pocházejí z hydrotermální alterace granitických hornin a jejich výlevných ekvivalentů (Wilson, 2004). Tyto horniny byly uloženy během hlavního druhohorního magmatického cyklu Yanshanian, který ovlivnil velkou oblast zvrásněného terénu na jihu Číny. Cyklus Yanshanian byl obdobím pro mineralizaci W, Sn a vzácných zemin. Čínské kaolíny lze klasifikovat do čtyř skupin podle zastoupení jílových minerálů:

- 1) kaolín/halloysitová skupina – původ z hydrotermální alterace hornin granitového typu
- 2) kaolín/halloysitová skupina – původ z hydrotermální alterace hornin vulkanického typu
- 3) sedimentární kaolinitické písky
- 4) sedimentární těžké našedlé jíly v severní Číně asociované s vrstvami uhlí

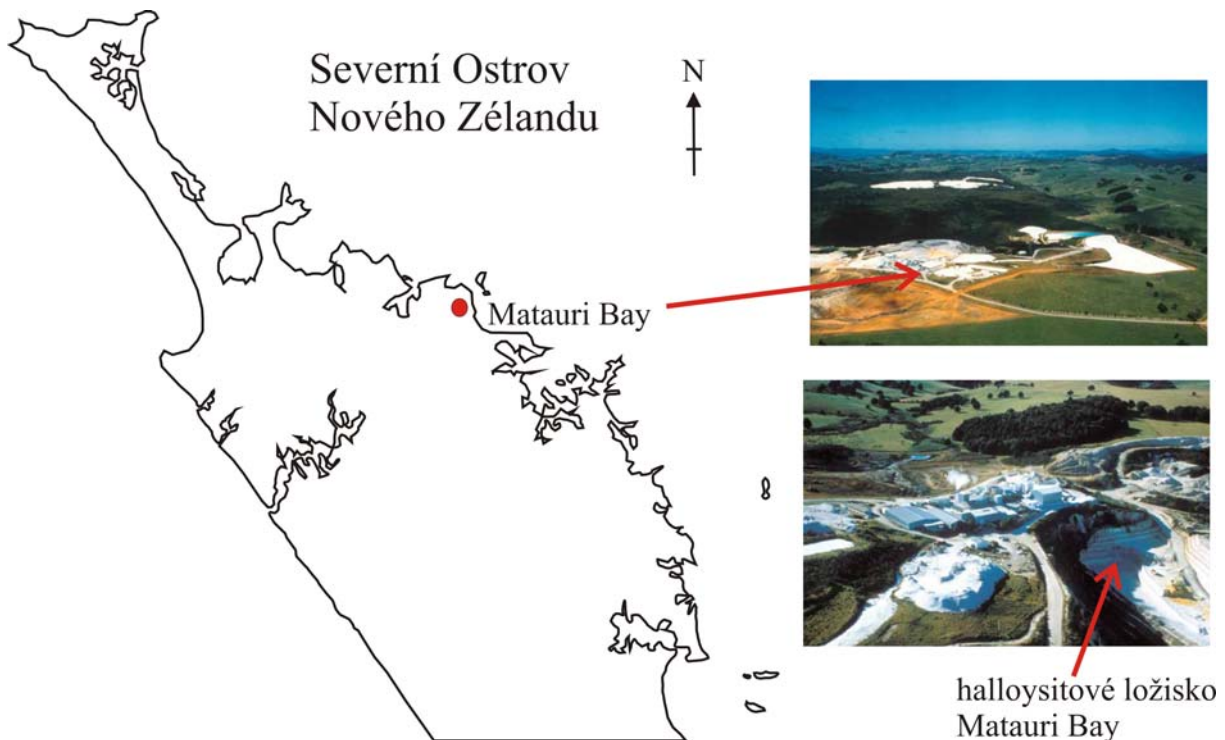
Studované vzorky se vyskytují v provincii Guangxi a jsou charakterizovány velmi nízkými obsahy Ti (< 0,02 hm. %) a Fe (< 0,2 hm. %) (Wilson, 2004). Tato provincie zahrnuje 4 nejdůležitější oblasti (Dafang, Qingxi, Sunyi a Shijin). Ložiska vznikla ve vulkanických horninách na kontaktu s vápencem. Roztoky bohaté Al a Si procházejí podél trhlin a zlomů a dávají vznik velmi jemnému halloysitu (často 99 hm. % < 2  $\mu$ m). Podobné typy halloysitů se vyskytují v Turecku a Dragon Mine (blízko Salt Lake City, Utah, USA) (Wilson, 2004).



Obr. 7 Hlavní ložiska halloysitu v Číně (upraveno podle Wilsona, 2004).

### 3.1.5. Ložisko Matauri Bay, Nový Zéland (Hall 2)

Ložisko halloysitu Matauri Bay na Novém Zélandu je zobrazeno na obr. 8. Halloysit vzniká hydrotermální alterací a subtropickým zvětráváním pliocenního až pleistocenního ryolitového dómu (Putahi ryolit) (Christie a Barker, 2007). Ryolitový dóm zaujímá cca 29 ha a je kompletně obklopen silnými (až 60 m) bazaltovými proudy. Ložisko obsahuje přibližně 50 % křemene a opálu C – T, a 50 % halloysitu s malým množstvím kaolinitu (Christie a Barker, 2007). Jílová hmota obsahuje velmi vysoký obsah halloysitu, který se dá pro svou kvalitu (bělost a jas) komerčně zpracovávat.



Obr. 8 Mapa halloysitového ložiska Matauri Bay na Novém Zélandě.

### 3.2. Ostatní referenční materiály a chemikálie

Další materiály a zejména potřebné chemikálie, použité k výzkumu jsou uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3 Ostatní materiály a chemikálie.

<b>Vzorek, chemikálie</b>	<b>lokalita, dodavatel</b>
Kaolinit: KGa-1b	Washington County, Georgia, USA (SCMR)
Kaolinit: KGa-2	Warren County, Georgia, USA (SCMR)
Montmorillonit: STx-1	Gonzales County, Texas, USA (SCMR)
Formamid min. 99 % GC	Sigma - Aldrich
octan amonný p.a. (CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> )	Lach – Ner s.r.o., Neratovice
thiomočovina p.a. (CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S)	Sigma – Aldrich, Fluka Chemie
thiomočovina p.a. (CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S)	Lach – Ner s.r.o., Neratovice
kyselina dusičná 65 % (HNO <sub>3</sub> )	Penta
dusičnan stříbrný (AgNO <sub>3</sub> )	Kovohutě Vestec, n. p., VESTEC, p. Jesenice u Prahy
Porfyrin (TMPyP): 5, 10, 15, 20 – tetrakis (1-methyl-4-pyndyl) – 21H, 23H-porfyrin, tetra-p-tosylate salt	Sigma – Aldrich

## 4. METODIKA

S výjimkou chemické (silikátové) analýzy byly všechny analýzy, které jsou popisovány v této práci, byly provedeny v laboratořích ÚACH AV ČR, v.v.i. v Řeži.

### 4.1. Rentgenová prášková difrakce (XRD)

#### 4.1.1. Sypké vzorky

Difraktogramy neorientovaných sypkých vzorků byly po předchozím jemném rozetření v achátové misce změřeny na přístroji PANalytical X'PertPRO (PANalytical b.v., Almelo, NL). Bylo použito  $\text{Co}_{K\alpha}$  záření (napětí 40 kV, proud 30 mA), a detektor X'Celerator. Rozsah měření byl 4 až  $100^\circ$  2theta s krokem  $0.0167^\circ$  a dobou načítání 1050 sec/krok. Byla použita Sollerova clona 0.02 rad, divergenční clonu  $1/4$  stupně a protirozptylovou clonu  $1/2$  stupně v primárním svazku. V difraktovaném svazku byla taktéž Sollerova clona 0.02 rad a protirozptylová clona 5.0 mm. Naměřené difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí programu HighScorePlus, verze 2.2.5, PANalytical b.v., Almelo, NL srovnáním s databázovými údaji obsaženými v databázi JCPDS PDF2, Sets 1-54, International Centre for Diffraction Data, Newtown, Pennsylvania, U.S.A., 2004.

#### 4.1.2. Orientované preparáty

Orientované preparáty byly připraveny ze suspenze příslušného halloysitu v cca 10 ml destilované vody. Pro lepší dispergaci jednotlivých částic byla použita ultrazvuková lázeň typu KRAINTEK K-10LE (příkon 900 V, napětí 230 V / 50 Hz, VF výkon 250 W, frekvence 38 kHz). Pomocí pipety byla ze vzorku oddělena hustší suspenze, která byla přenesena na skleněné sklíčko. Preparáty se pak nechaly za laboratorních podmínek (23 °C, 50% vlhkost) sedimentovat a uschnout. Orientované preparáty byly měřeny na přístroji PANalytical X'PertPRO v úhlovém rozsahu 4-40 stupňů 2theta s krokem 0.0167 a dobou načítání 100 sec na krok. Ostatní parametry byly shodné s předchozími.

#### 4.1.3. Vzorky s formamidem a porfyrinem

Interakce s formamidem proběhla na orientovaných preparátech. V laboratorních podmínkách byl jejich povrch krátce atakován roztokem formamidu ve formě jemného aerosolu – k nanesení byl použit rozprašovač. Ihned po uschnutí byly preparáty změřeny na difraktometru za stejných podmínek jako orientované preparáty.

Interakce vybraných vzorků halloysitu s porfyrinem (TMPyP) je uvedena v kapitole 4.7. Produkty těchto reakcí byly změřeny za stejných podmínek jako sypké vzorky (viz kapitola 4.1.1).

#### 4.2. Vysokoteplotní prášková rentgenová difrakce (HT – XRD)

Pro zcela hydratované halloysity (hall 3, 5, 6, 8, 9, 10, 11) byly stanoveny teploty dehydratace pomocí HT-XRD. Měření proběhlo na přístroji PANalytical X'PertPRO vybaveném teplotní komůrkou Anton Paar HTK-16, která umožňuje zahřívání a současné měření vzorku až do cca 1200 °C (v závislosti na typu materiálu a jeho možné interakci s platinovým topným elementem). Vzorky halloysitů nanesené v husté suspenzi s ethanolem na topný element byly zahřívány jen do 120 °C. Jednotlivý krok měřicího programu byl realizován následujícím způsobem: teplota byla zvýšena o 5 °C rychlostí 60 °C/min, poté byl naměřen difraktogram v úhlovém oboru 4 až 40 stupňů 2theta s krokem 0.016711 stupně a dobou načítání 60 sek./krok. Byly použity 0.04 rad Sollerovy clony, divergenční clona 0.5 stupně a protirozptylová clona 1 stupeň. Celkový čas potřebný k naměření jednoho difraktogramu byl 17:55 minut. Tyto difraktogramy byly také vyhodnoceny v programu HighScorePlus.

#### 4.3. Infračervená spektroskopie

Měření probíhalo na spektrometru Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR s detektorem DTGS KBr a beamsplitterem (rozdělovač světelného paprsku) KBr. Každé spektrum zahrnuje 64 scanů s rozlišením 4 cm<sup>-1</sup>. Na množství navážky vzorku (cca 1,5 - 2 mg) bylo použito vždy 300 mg KBr. Tato směs byla rozetřena a z ní vylisována tabletky. Měření bylo provedeno transmisí technikou, tedy na průchod laserového paprsku.

#### 4.4. Chemická analýza

Vzorky byly homogenizovány v achátové misce a zadány k analýze firmě GEMATEST spol. s.r.o. Praha s laboratořemi v Černošicích. Ve vzorcích bylo zjišťováno zastoupení SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O a SO<sub>3</sub>. Jednotlivé analýzy byly provedeny následovně:

ztráta žíháním – gravimetricky

SiO<sub>2</sub> – gravimetricky odkouřením

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – chelatometrickou titrací

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – fotometricky

TiO<sub>2</sub> – fotometricky

CaO – chelatometrickou titrací



MgO – chelatometrickou titrací

Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O – AAS

SO<sub>3</sub> – gravimetricky

#### 4.5. Elektronová mikroskopie

Morfologie jílových částic byla pozorována na vysokorozlišovacím transmisním elektronovém mikroskopu (HRTEM). Práškové vzorky byly dispergované v destilované vodě a suspenze byla upravena v ultrazvuku po dobu 10 minut. Kapka velmi zředěné suspenze byla umístěna na dírkovanou uhlíkem potaženou měděnou mřížku, která se nechala uschnout za okolních teplot.

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) byl uskutečněn na mikroskopu JEOL JEM 3010 poháněný 300 kV (LaB<sub>6</sub> katoda, bodové rozlišení 1,7Å) s přidaným detektorem EDX (Energy Dispersive X-ray). Snímky byly pořízeny pomocí CCD kamery s rozlišením 1024x1024 pixelů používající program Digital Micrograph. V programu ImageTool byly změřeny velikosti částic (šířka, délka).

#### 4.6. Kationtová výměnná kapacita (CEC)

##### 4.6.1. Popis metody

Kationtová výměnná kapacita (CEC) byla stanovena metodou interakce jílu s komplexem thiomčoviny a stříbra (metoda AgTU).

Metoda AgTU (Ag – stříbro, TU – thiourea – thiomčovina) je vhodná pro stanovení velmi nízkých hodnot CEC. Poprvé ji popsali v roce 1973 (a, b) autoři Cremers a Pleysier, kteří provedli interkalaci komplexů stříbra – thiomčoviny [Ag(TU)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> v montmorillonitu. Chhabra et al., 1975 pak tuto techniku nazval jako stará metoda AgTU. Umožňuje poměrně rychle určit hodnotu CEC díky velké selektivitě kationaktivních komplexů, které jsou srovnatelné s přírodními. Selektivita je vysvětlena hlavně rostoucí polarizabilitou komplexu stříbrných iontů. Polarizabilita je velmi důležitou charakteristikou molekul, neboť ukazuje, jak snadno lze molekulu v elektrickém poli deformovat (jak pevně jsou elektrony v její struktuře fixovány).

V této práci byla vyzkoušena nová metoda AgTU, která byla popsána Dohrmannem v roce 2006. Od staré metody se liší pouze v postupu přípravy zásobního roztoku. Ve staré metodě se do roztoku thiomčoviny přidal nejprve roztok octanu amonného a poté roztok dusičnanu stříbrného. V nové metodě se přidá nejprve roztok dusičnanu stříbrného a poté roztok octanu amonného. Takto připravený zásobní roztok je více stabilní. Nevýhodou celé metody je rychlé

srážení stříbra. Tomu je zabráněno přidáním určitého množství 0,5 M roztoku kyseliny dusičné. Přesto by se měl zásobní roztok AgTU vyrobit vždy čerstvý a proces výměny provést nejlépe ten samý den.

#### 4.6.2. Příprava roztoků

Nejprve bylo spočteno množství octanu amonného potřebného na přípravu 500 ml (1 M roztok) a kyseliny dusičné potřebné k přípravě 1000 ml (0,5 M roztok).

##### **Octan amonný**

Celkový objem roztoku  $V$  byl 500 ml (0,5 l), molární hmotnost octanu amonného  $M_A$  byla 77,083 g/mol, koncentrace  $c$  byla 1 mol/l. Výpočet hmotnosti octanu amonného  $m_A$  vycházel ze vzorce:

$$c = \frac{m_A}{M_A \cdot V}; \text{ pak tedy } m_A = c \cdot M_A \cdot V \quad (1)$$

V kádince bylo rozpuštěno 38,5 g octanu amonného v cca 300 ml destilované vody. Roztok byl přelit do odměrné baňky o objemu 500 ml. Kádinka byla dvakrát vypláchnutá destilovanou vodou a vše bylo přilito do baňky. Množství roztoku bylo přesně doplněno na objem baňky. Takto se získal 1 M roztok octanu amonného.

##### **Kyselina dusičná**

Celkový objem roztoku  $V_R$  byl 1000 ml (1 l); molární hmotnost kyseliny dusičné  $M_A$  je 63,013 g/mol; hustota kyseliny dusičné  $\rho$  byla 1,395 g/ml; koncentrace kyseliny dusičné  $\omega_1$  byla 0,65; koncentrace roztoku  $c_R$  byla 0,5 mol/l. Nejprve byla spočítána hmotnost kyseliny dusičné  $m_1$ , která pak byla přepočítána na objem  $V_1$ . Výpočet hmotnosti  $m_1$  vycházela ze vzorce:

$$c_1 \cdot V_1 = c_R \cdot V_R; \text{ kde } c_1 \cdot V_1 = \frac{\omega_1 \cdot m_1}{M_1} \quad (2);$$

$$\text{hmotnost kyseliny dusičné } m_1: m_1 = \frac{c_R \cdot V_R \cdot M_1}{\omega_1} \quad (3)$$

$$\text{objem kyseliny dusičné } V_1: V_1 = \frac{m_1}{\rho} \quad (4)$$

V kádince bylo rozpuštěno cca 35 ml kyseliny dusičné v 700 ml destilované vody. Roztok byl přelit do odměrné baňky o objemu 1000 ml. Kádinka byla dvakrát vypláchnutá destilovanou vodou a vše bylo přilito do baňky. Množství roztoku bylo přesně doplněno na objem baňky.

Takto se získal 0,5 M roztok kyseliny dusičné. Tento roztok je dostatečně koncentrovaný nato, aby zabránil precipitaci Ag.

### **Zásobní roztok AgTU**

Pro každou řadu pokusů byl vždy připravován čerstvý zásobní roztok v objemech 1000ml, 500ml a 250 ml. Nejprve vždy byla rozpuštěna thiomočovina v destilované vodě, a to v ultrazvukové lázni urychlující proces, následně pak dusičnan stříbrný v destilované vodě. Roztok dusičnanu stříbrného byl následně pipetováním a velmi pomalu převeden za stálého míchání celý do roztoku thiomočoviny. Na závěr byl přidán 1M roztok octanu amonného. Pro přípravu 1000 ml zásobního roztoku bylo použito 7,6 g thiomočoviny, 1,6990 g dusičnanu stříbrného a 100 ml 1M roztoku octanu amonného. Obdobně bylo pro přípravu 500 ml roztoku použito 3,8005 g thiomočoviny, 0,8493 g AgNO<sub>3</sub> a 50 ml 1M octanu amonného a pro 200 ml roztoku 1,5205 g thiomočoviny, 0,3397 g AgNO<sub>3</sub> a 20 ml 1M octanu amonného.

#### 4.6.3. Pracovní postup

Vzorek hall 12 nebyl ke stanovení CEC použit z důvodů mimořádně vysokého obsahu příměsí. Všechny ostatní vzorky halloysitů a referenčních jíílů (kaolinit KGa-1b a smektit STx-1) byly nejprve homogenizovány v achátové misce a následně připraveny příslušné navážky na vahách Sartorius TE64 (max. = 60 g, d = 0,1 mg). Vzorky byly umístěny do plastových kivet o objemu 80 ml, které jsou vhodné i do centrifugy. Ke každému vzorku bylo pipetou přidáno příslušné množství zásobního roztoku AgTU, aby byl dodržen daný poměr P:K.

Vzorky byly uzavřeny a ponechány v třepačce po dobu 2 hod, aby proběhla iontová výměna (intenzita třepání 350 ot./ min.). Po třepání byly vzorky odstředovány 10 minut v centrifuze typu Hettich Zentrifugen Rotina 35 V2.01 při 10000 otáčkách za sekundu. Z odstředěných vzorků byl pomalu slit čirý roztok přes filtrační papír typu Filtrak, příp. Whatmann do odměrných baněk, které již obsahovaly příslušné množství 0,5M roztoku kyseliny dusičné podle typu experimentu (5, 10 nebo 25 ml v 50, 100 nebo 250 ml baňkách). Potom byly vzorky ještě 2x promyty destilovanou vodou. Nejprve bylo ke vzorkům přilito 50 ml destilované vody, nechaly se třepat 10 minut a pak 20 minut v centrifuze. Po odstředění byl odlit čirý roztok do odměrných baněk. V druhém promytí bylo ke vzorkům přilito 25 ml destilované vody a byly odstředěny 20 minut v centrifuze. Vše bylo slito do odměrné baňky a doplněno na celkový objem 250 ml.

Stanovení koncentrací Ag ve všech roztocích před a po interakci byly změřeny metodou atomové absorpční spektrometrie (AAS). Měření bylo prováděno na přístroji AAS 3 výrobce Carl-Zeiss Jena způsobem plamen – vzduch, při vlnové délce 328.1 nm, šířce štěrbin 0.3 mm a proud 3 mA.

#### 4.6.4. Výpočet CEC

Z rozdílu v koncentraci stříbrných iontů [mg/l] byly vypočteny hodnoty CEC [meq/100 g]. Základem přepočtu bylo stanovit rozdíl přidaného a zbylého látkového množství Ag v roztoku, který lze vyjádřit vzorcem:

$$\Delta n = n_r - n_{Ag} \quad (5)$$

kde  $n_r$  – přidané látkové množství Ag;  $n_{Ag}$  – zbylé látkové množství Ag

Tento rozdíl byl dále použit k vlastnímu přepočtu na hodnoty CEC [meq/100g] podle vzorce:

$$\frac{meq}{100g} \approx \frac{\Delta n \cdot 1000 \cdot (\text{valence kationu})}{m_{vz}} \cdot 100 \quad (6)$$

kde  $\Delta n$  - rozdíl přidaného a zbylého lát.množství Ag;  $m_{vz}$  – hmotnost vzorku (navážka); valence kationu je v případě stříbra +1.

#### 4.7. Interakce s porfyrinem

Pro interakci s porfyrinovým barvivem byly použity vzorky hall 3 a hall 11. Vzorky byly rozetřeny v achátové misce v množství 1g. Ke vzorkům byl přidán roztok daného porfyriu (TMPyP), který vznikl smícháním 0,1037 g porfyriu a 76 ml destilované vody. Oba vzorky se ponechaly v plastové kyvetě třepat 8 dní. Poté byly odstředěny v centrifuze a roztok porfyriu se odlil. Vzorky se nechaly v kyvetě uschnout, pak byly ještě lehce homogenizovány v achátové misce a měřeny pomocí XRD, difúzně reflexní spektroskopie (DRS) a fluorescenční emisní spektroskopie.

#### 4.8. Difúzně reflexní spektroskopie

Porfyrinem interkalované vzorky byly rozetřeny v achátové misce a vsypány do křemenné kyvety o tloušťce 2 mm. Difúzně reflexní spektra byla naměřena na přístroji Lambda 35 UV/VIS spektrometer od firmy Perkin Elmer s použitím 50 nm integrační koule. Rozsah měřené oblasti byl od 200 nm do 1100 nm s krokem 0,5 nm. Spektra byla měřena relativně ke standardu BaSO<sub>4</sub>. Absolutní reflektance BaSO<sub>4</sub> v oblasti 350 až 1756 nm je 99 % a více

(Weidner a Hsia, 1981). Naměřená reflektance byla přepočtena podle teorie Kubelky a Munka (Sherman, 1985) na hodnoty, které jsou na rozdíl od reflektance přímo úměrné koncentraci chromoforu ve vzorku a zpracována v programu OriginPro7.0.

#### 4.9. Fluorescenční emisní spektroskopie

Fluorescenční spektra byla měřena na přístroji Fluorolog 3 spektrometer od firmy Horiba Jobin Yvon. Práškový halloysit po reakci s porfyrinem byl nasypán do držáku spektrometru, který je umístěn pod úhlem  $30^\circ$  k dopadajícímu excitujícímu záření, které produkuje Xe-výbojka o síle 450 W. Emisní spektra roztoku TMPyP ve vodě bylo měřeno v plastové kyvetě o velikosti 10x10 mm. Excitace práškového materiálu byla provedena při 558 nm a roztoku TMPyP ve vodě při 518 nm. Emitující světlo, které prošlo skrz daný vzorek, bylo zaznamenáno chladícím TBC-05-C detekčním modulem. Výsledná emisní spektra byla zpracována v programu OriginPro 7.0.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1. Mineralogické složení a morfologie

#### 5.1.1. Prášková rentgenová difrakce (XRD)

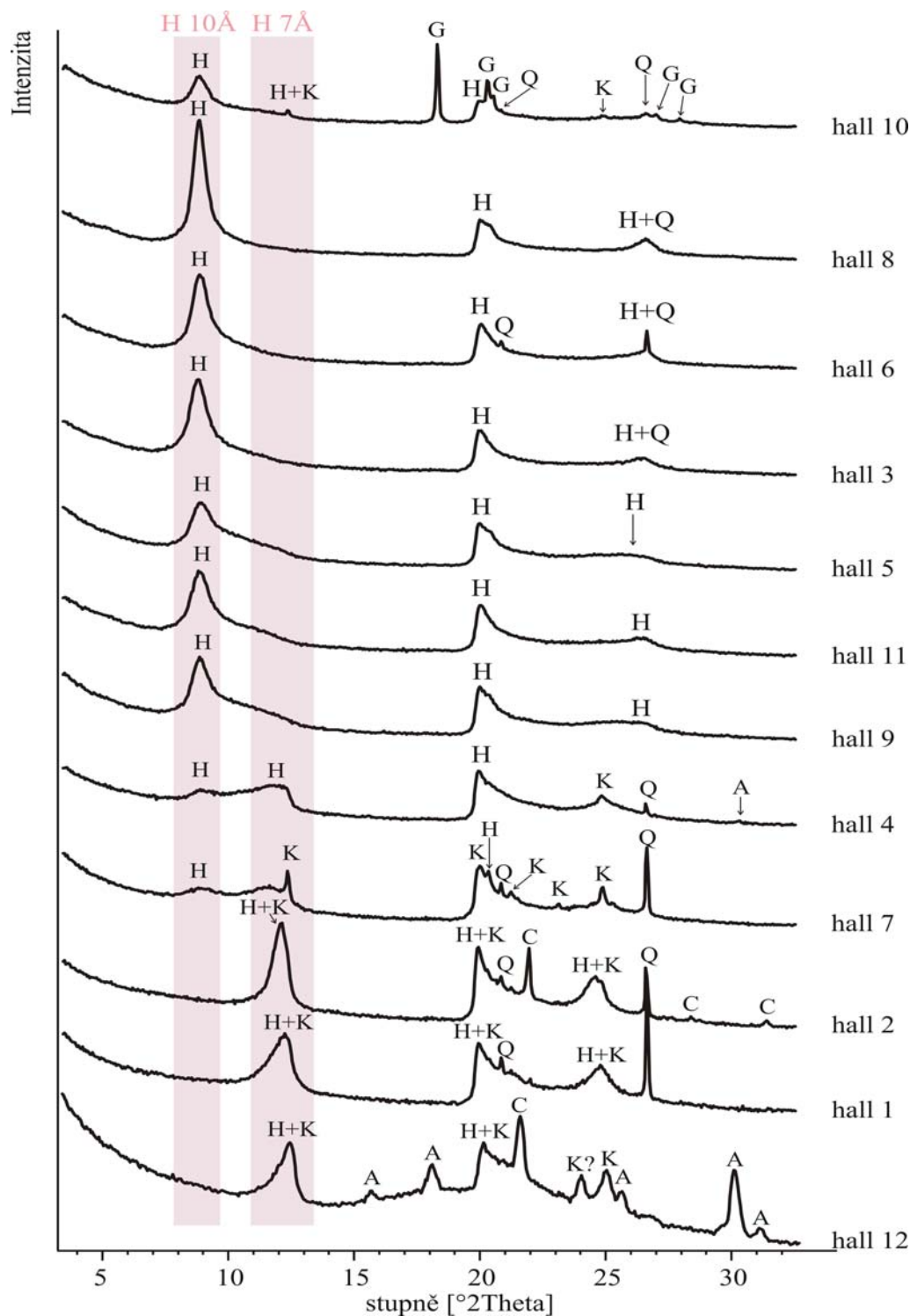
Celkový přehled identifikovaných minerálů je uveden v tabulce 4. Všechny vzorky vždy obsahují halloysit (7 nebo 10 Å) (obr. 9). Mezi další příměsi patří křemen (hall 1, hall 2, hall 6, hall 7, hall 10), cristobalit (hall 2, hall 12), alunit (hall 4, hall 12), gibbsit (hall 7, hall 10) (obr. 9). Vzorek hall 10 obsahuje také draselnou slídu (pravděpodobně illit), jehož bazální 001 difrakce se překrývá s bazální 001 difrakcí hydratovaného halloysitu. Jeho přítomnost se prokázala až po dehydrataci halloysitu při vysokoteplotní práškové rtg difrakci (HT – XRD) (kapitola 5.2.).

Tab. 4 Přehled minerálních fází ve vzorcích.

<b>vzorek</b>	<b>minerální fáze</b>
Hall 1 (H1)	halloysit 7Å, kaolinit, křemen
Hall 2 (H2)	halloysit 7Å, kaolinit, křemen, cristobalit
Hall 3 (H3)	halloysit 10Å
Hall 4 (H4)	halloysit 10Å, kaolinit, alunit
Hall 5 (H5)	halloysit 10Å
Hall 6 (H6)	halloysit 10Å, křemen
Hall 7 (H7)	halloysit 10Å, kaolinit, křemen, alunit, gibbsit
Hall 8 (H8)	halloysit 10Å
Hall 9 (H9)	halloysit 10Å
Hall 10 (H10)	halloysit 10Å, kaolinit, gibbsit, křemen, illit
Hall 11 (H11)	halloysit 10Å
Hall 12 (H12)	halloysit 7 a 10Å, kaolinit, cristobalit, alunit

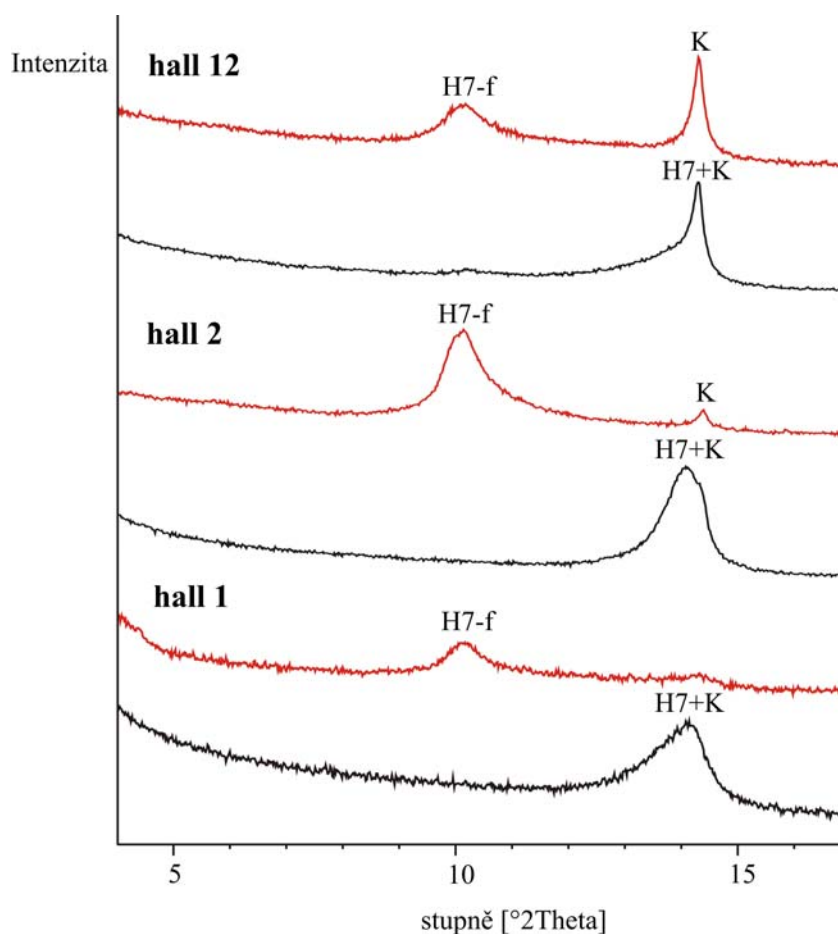
Při porovnávání difraktogramů orientovaných a neorientovaných preparátů bylo zjištěno, že se záznamy mohou nepatrně lišit. Zřetelné je to u vzorku hall 7, u kterého na difrakčním záznamu neorientovaného preparátu byl nalezen halloysit 10 Å, kaolinit a křemen, ale po sedimentaci ze suspenze (orientovaný preparát) byl navíc nalezen alunit a gibbsit. U vzorku hall 12 byl na neorientovaném preparátu nalezen halloysit 7 Å, kaolinit, křemen a alunit, ale na orientovaném preparátu se ukázalo, že vzorek obsahuje také malé množství halloysitu 10

Å. Naopak u vzorků hall 10 a hall 12, byl sedimentací ze suspenze odstraněn křemen a cristobalit. U vzorku hall 4 se na neorientovaném preparátu překrývá bazální 001 difrakce částečně dehydratovaného halloysitu a kaolinitu, zatímco na orientovaném preparátu je ostrá bazální 001 difrakce kaolinitu dobře patrná.



Obr. 9 Výřez difrakčních záznamů všech halloysitů (syhké neorientované vzorky). Velká písmena označují jednotlivé identifikované fáze: H – halloysit, H 10Å – oblast 001 difrakce hydratovaného halloysitu, H 7 Å – oblast 001 difrakce dehydratovaného halloysitu, K – kaolinit, Q – křemen, C – cristobalit, A – alunit, G – gibbsit.

Z obr. 9 jasně vyplývá, že hydratované halloysity jsou poměrně čisté, obsahují maximálně malou příměs křemene. Výjimkou je pouze halloysit hall 10, který navíc obsahuje značné množství gibbsitu. Halloysity částečně (hall 4 a 7) a zcela dehydratované (hall 1, 2 a 12) obsahují příměsí více. U zcela dehydratovaných halloysitů nelze navíc potenciální příměs kaolinitu přímo zjistit, protože se bazální 001 difrakce obou minerálů překrývají. Jednoduchý test na odlišení obou minerálů je založen na interakci dehydratovaného halloysitu s formamidem (Frost et al., 2001b; Churchman et al., 1984; Joussein et al., 2005 a Joussein et al., 2007). Vznikne organo-jílový komplex, jehož  $d_{001}$  difrakční linie se posune na 10,2 Å. Pokud na 7 Å zůstane patrná difrakce, jedná se o difrakci kaolinitu.



Obr. 10 Výřez difrakčního záznamu vzorků hall 1, hall 2 a hall 12 - srovnání orientovaných neinterkalovaných preparátů (černá křivka) a preparátů interkalovaných formamidem (červená křivka). Velká písmena označují jednotlivé fáze: K – kaolinit, H7 – halloysit 7 Å, H7-f – halloysit 7 Å interkalovaný formamidem

Jak vyplývá z obrázku 10, který shrnuje výsledky experimentů s dehydratovanými halloysity, nejvíce kaolinitu je ve vzorku hall 12. U halloysitu 2 je příměs kaolinitu také jasně patrná, u hall 1 sporná. Podle Churchmana et al., 1984 a Jousseina et al., 2005 lze relativně kvantifikovat obsah halloysitu a kaolinitu ve směsi podle poměru  $I_{10}/I_7+I_{10}$ , kde  $I_7$  a  $I_{10}$  jsou



Tab. 5 Relativní podíly halloysitu a kaolinitu (součet obou fází = 100 %, ostatní příměsi jsou zanedbány).

vzorek	obsah halloysitu	obsah kaolinitu
hall 1	80%	20%
hall 2	86%	14%
hall 12	24%	76%

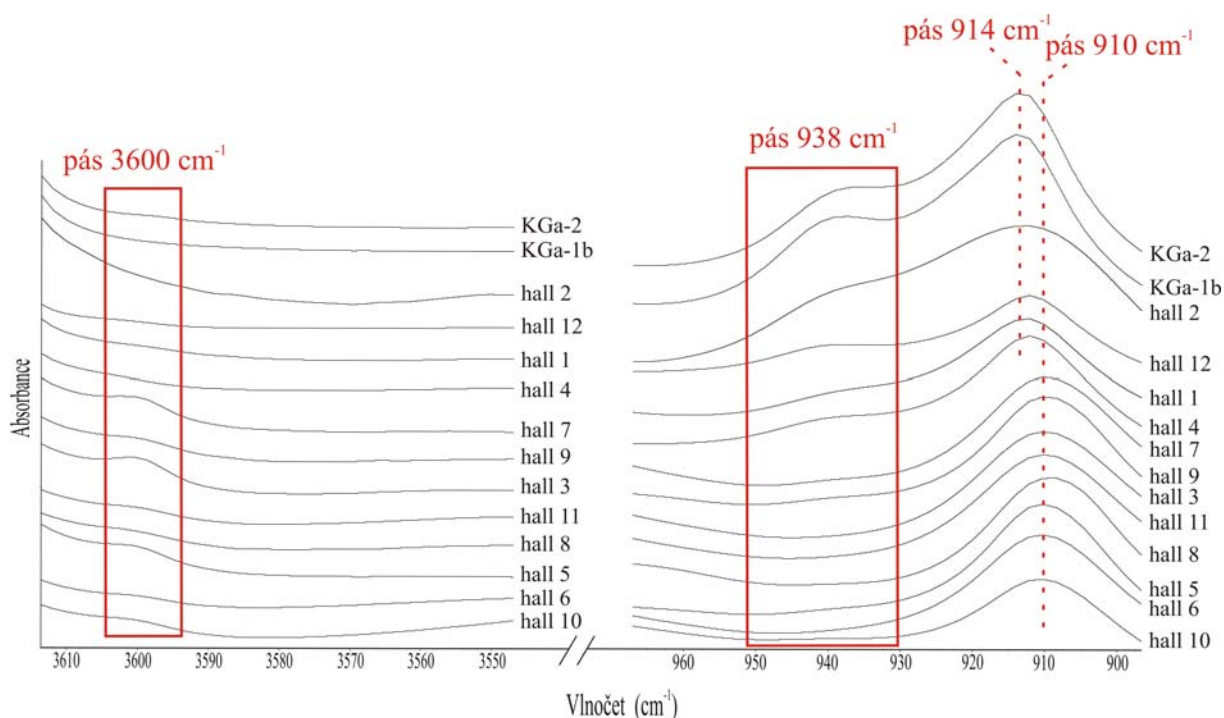
intenzity difrakcí na  $7\text{Å}$  a  $10\text{Å}$  u vzorků interkalovaných formamidem. Vypočtené relativní podíly kaolinitu a halloysitu jsou uvedeny v tab. 5. Zajímavým zjištěním je, že ve vzorku hall 12, dodávaném firmou Aldrich pod označením „halloysit“ je tento minerál výrazně minoritní složkou.

### 5.1.2. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)

Další metodou, kterou lze použít k odlišení halloysitu a kaolinitu je FT-IR. Každé spektrum halloysitu bylo porovnáno se spektry dvou kaolinitů (KGa-1b, KGa-2). I když se halloysit strukturně kaolinitu velmi podobá, lze v infračervených spektrech najít několik odlišností – ty by mohly přispět k prokázání příměsi kaolinitu ve vzorku. Rozdílné jsou dva hlavní absorpční pásy:  $3600\text{ cm}^{-1}$  a  $938\text{ cm}^{-1}$ . Zatímco pás na  $3600\text{ cm}^{-1}$ , který charakterizuje vibraci mezivrstevní vody, je přítomen jen u hydratovaných halloysitů a dehydratované halloysity a kaolinity ho shodně neobsahují, pás  $938\text{ cm}^{-1}$  přísluší pouze kaolinitu - odpovídá totiž vibraci povrchových OH skupin kaolinitu. Je dobře zřetelný u referenčních vzorků KGa-1b a KGa-2, zatímco čisté halloysity tento pás nemají.

Pokud srovnáme halloysity podle pásu  $3600\text{ cm}^{-1}$  na obr. 11, je dobře vidět, že nejvíce vody obsahují vzorky hall 3, hall 5, hall 7, jinak je určení přítomnosti mezivrstevní vody poměrně problematické. Naproti tomu ze srovnání halloysitů podle pásu  $938\text{ cm}^{-1}$  (obr. 11) vyplývá, že hydratované halloysity neobsahují téměř žádný kaolinit, což je v dobré shodě s výsledkem XRD. Sporný je pouze vzorek hall 10, u kterého byl pomocí XRD nalezen kaolinit, ale není u něj patrný pás na  $938\text{ cm}^{-1}$ .

Dále jsou vidět změny v oblasti  $910 - 915\text{ cm}^{-1}$  (obr. 11). Jedná se o vibraci oktaedrických Al-Al-OH vazeb. Oba kaolinity mají tento pás kolem  $914\text{ cm}^{-1}$ , ale u halloysitů (seřazených od největšího obsahu kaolinitu k nejmenšímu) se postupně tento pás posouvá do nižších hodnot kolem  $910\text{ cm}^{-1}$  (obr. 11). Infračervená spektroskopie tak může být pro rozlišení kaolinitu a halloysitu dobrou pomocnou metodou.



Obr. 11 Zobrazení charakteristických vibračních pásů v IČ spektrech.

### 5.1.3. Chemická analýza

Chemická analýza nebyla z důvodů velmi malého dostupného množství provedena u vzorku hall 1. Porovnáme-li výsledky chemické analýzy (tab. 6) s výsledky XRD, tak je vidět, že se poměrně shodují. Zvýšené hodnoty  $K_2O$  odpovídají obsahu alunitu (hall 7, hall 12) nebo illitu (hall 10). Přesně jasný ale není obsah  $SO_3$ , který u vzorků hall 4, hall 7 a hall 12 odpovídá nejspíš obsahu alunitu. U ostatních vzorků je možné, že se jedná o amorfní fázi obsahující síru, kterou nelze identifikovat pomocí XRD. Nejméně železa obsahují vzorky hall 5, 9 a 6. Obsahy Fe jsou celkově velmi malé a nelze rozlišit, jedná-li se o strukturální Fe, nebo malou příměs ve formě volných oxidů.

Ze zastoupení  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  byl spočítán poměr tetraedrických ( $Si^{4+}$ ) a oktaedrických ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) kationtů (tab. 7), který by měl být v ideálním případě bez příměsí roven 1. V tomto případě je opět dobré porovnat poměry s výsledky XRD. Na základě srovnání lze odchylky v poměru  $Al(+Fe):Si$  vysvětlit buď příměsemi nebo nestechiometrií ve struktuře. Příměsi vychylují hodnotu oběma směry (křemen a cristobalit zvyšují obsah Si a gibbsit a alunit obsah Al). Náhodně se tak může stát, že je hodnota blízká 1, pokud se vliv Si a Al minerálů kompenzuje. Stechiometrii vzorce je tak možno odvodit jen pro čisté halloysity (podtržené údaje v tab. 7). Mezi nimi má stochiometrii nejbližší ideálnímu vzorci vzorek hall 5, následují vzorky hall 9 a hall 11.

Tab. 6 Výsledky chemické analýzy (hmot. %)

	hall 2	hall 3	hall 4	hall 5	hall 6	hall 7	hall 8	hall 9	hall 10	hall 11	hall 12
ztráta žháním	16,19	27,11	19,23	21,79	24,79	20,56	26,86	23,63	29,01	24,83	21,89
SiO <sub>2</sub>	47,4	37,52	43,02	41,44	40,54	41,68	37,34	40,18	30,1	38,96	36,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,12	34,66	36,39	35,17	33,34	36,12	34,66	35,15	38,74	34,75	37,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,27	0,54	0,18	0,21	0,51	0,26	0,2	0,53	0,38	0,68
TiO <sub>2</sub>	0,09	0,02	0,03	0,02	0,02	0,12	0,02	0,04	0,1	0,03	0,09
CaO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,48
MgO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Na <sub>2</sub> O	0,08	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	<0,05	0,32
K <sub>2</sub> O	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,13	<0,05	<0,05	0,09	<0,05	1,07
SO <sub>3</sub>	0,21	0,16	0,36	0,73	0,15	0,23	0,22	0,21	0,51	0,54	0,64

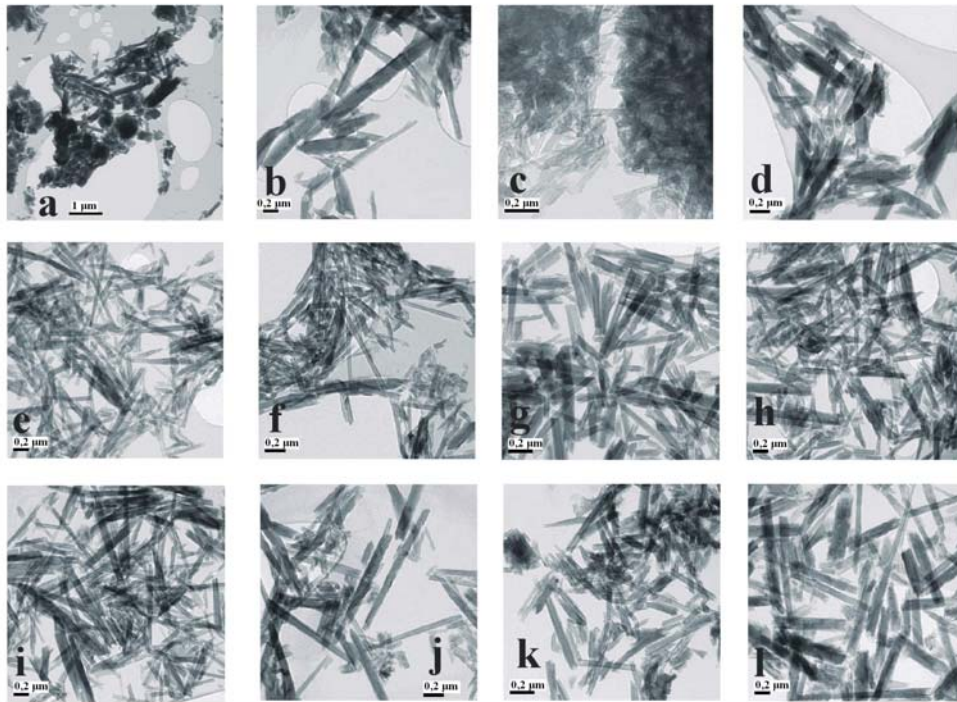
Tab. 7 Poměr tetraedrických ( $\text{Si}^{4+}$ ) a oktaedrických ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) kationtů (podle chemické analýzy vzorků). Čisté halloysity jsou podtržené.

název	tet./okt. kationy
hall 10	0,651021
hall 12	0,827266
<u>hall 8</u>	<u>0,907737</u>
hall 3	<u>0,911874</u>
hall 11	<u>0,941735</u>
<u>hall 9</u>	<u>0,964746</u>
hall 7	0,966488
hall 4	0,989517
<u>hall 5</u>	<u>0,99495</u>
hall 6	1,025667
hall 2	1,134084

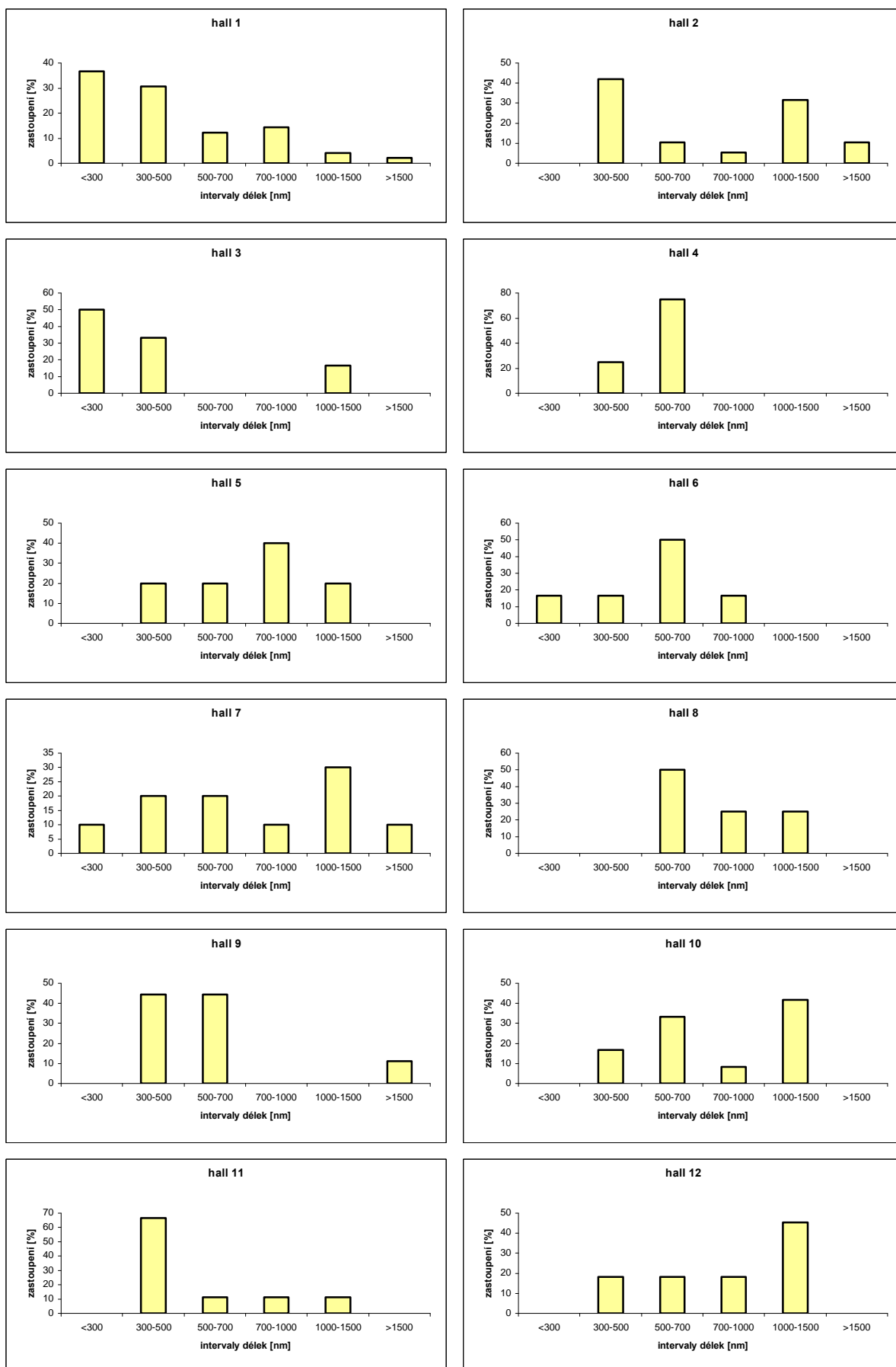
#### 5.1.4. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie (HRTEM)

Podle literatury (Joussein et al., 2005) jsou pro interakci s organickými molekulami nejvhodnější tubulární formy halloysitu. Cílem výzkumu transmisním elektronovým mikroskopem proto bylo najít tuto vhodnou morfologii a co nejlépe popsat velikost jednotlivých částic. Na obr. 12 jsou zobrazeny morfologie všech vzorků halloysitů. Je velmi dobře vidět, že se jedná o tubulární formu u všech halloysitů. I když na rentgenové difrakci byla zjištěna přítomnost kaolinitu, na elektronovém mikroskopu nebyly pro kaolinit typické hexagonální destičky nalezeny. Zvláštní je to především v případě halloysitu hall 12, který podle XRD obsahuje více kaolinitu než halloysitu. Je také ovšem znám tubulární kaolinit.

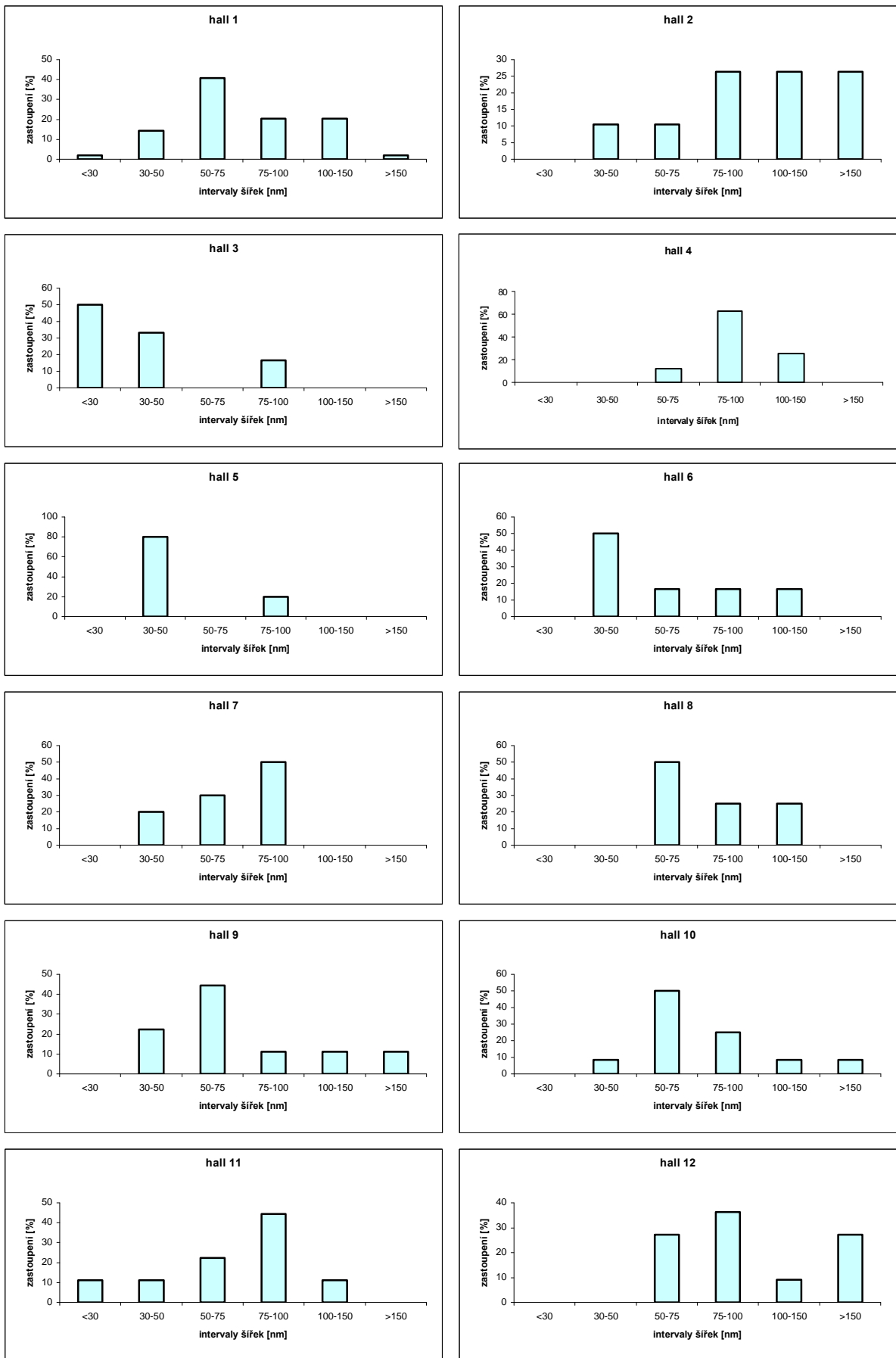
Pomocí počítačového programu ImageTool na zpracování obrazu byly proměřeny jednotlivé částice a stanovena distribuce jejich délek a šířek – výsledky shrnují obr. 13 a 14. Vhodnými kandidáty pro interakci s porfyrinem jsou podle předešlých metod především čisté halloysity hall 3, 5, 8, 9 a 11. Pro první pokus by z logického hlediska bylo vhodné pro interakci zvolit takový vzorek, který má trubičky krátké a široké. Tomu na základě distribuce v grafech odpovídá nejlépe vzorek hall 11.



Obr. 12 Snímky z vysokorozlišovacieho transmisného elektronového mikroskopu (HRTEM); a) hall 1, b) hall 2, c) hall 3, d) hall 4, e) hall 5, f) hall 6, g) hall 7, h) hall 8, i) hall 9, j) hall 10, k) hall 11, l) hall 12.



Obr. 13 Distribuce délek halloysitových trubiček.

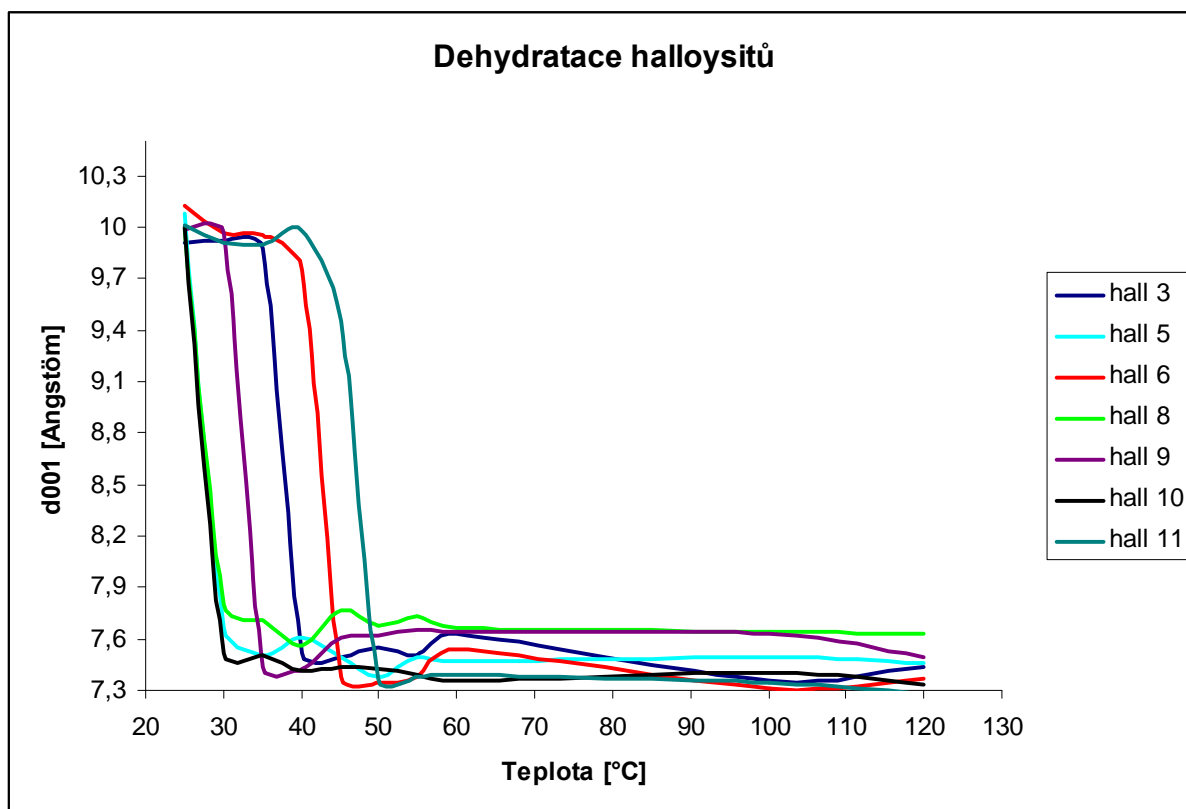


Obr. 14 Distribuce šířek halloysitových trubiček.

## 5.2. Dehydratační vlastnosti

Podle dosavadních znalostí (viz kapitola 2) je dehydratace halloysitů nevratný proces. Probíhá spontánně a její rychlost a míra je závislá na teplotě a relativní vlhkosti. Mým cílem bylo zjistit, jestli existují odlišnosti mezi různými hydratovanými halloysity, a to jak v mechanismu, tak v rychlosti procesu.

Důležitou informací jsou záznamy z vysokoteplotní práškové rentgenové difrakce (HT-XRD), podle nichž lze stanovit teploty dehydratace. Na obr. 15 jsou patrné změny hodnot bazálních difrakcí během zahřívání. Z těchto výsledků vyplývá, že dehydratace probíhá skokově v jednom stupni bez meziproductů. Při relativní vlhkosti vzduchu 20% proběhne nejpozději při 50°C, teploty se však pro různé halloysity liší. Halloysity 5, 8 a 10 reagují nejrychleji (30°C), následuje hall 9 (35°C), hall 3 (40°C), hall 6 (45°C) a hall 11 (50°C).. Vzhledem k tomu, že při interakci s organickými molekulami je lépe vycházet z hydratovaných forem, bylo by nejvhodnější použít vzorek hall 11 jako teplotně nejstabilnější.



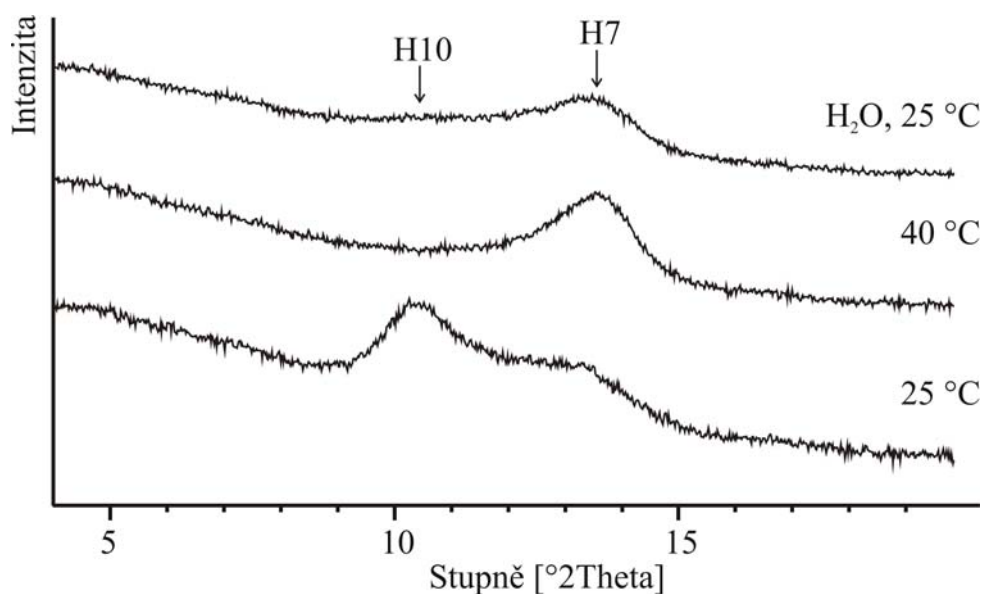
Obr. 15 Polohy bazální  $d_{001}$  difrakce halloysitů během zahřívání od 25 °C do 120 °C.

Úplně dehydratované halloysity zahřáté při tomto pokusu až na 120°C nelze ani částečně rehydratovat. Orientované preparáty dvou přirozeně dehydratovaných vzorků (hall 2 a 12)



jsem se rovněž pokusila jednoduše hydratovat tím, že byly nastříkány vodou. K žádné rehydrataci nedošlo, voda nevstupuje zpětně do mezivrství halloysitu.

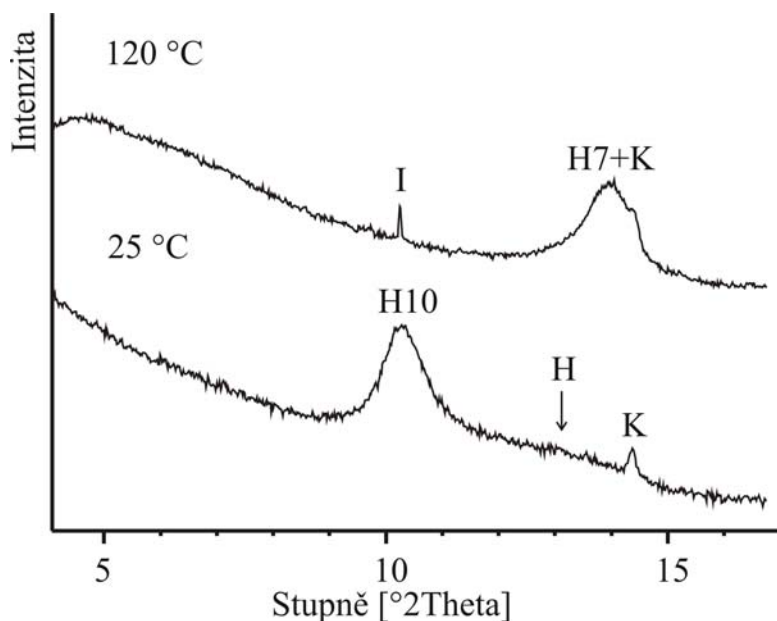
Dále jsem opakovanými pokusy zjistila, že teplota dehydratace závisí i na množství zahřívání materiálu, resp. tloušťce vrstvy. Pokud se teplotně nejstabilnější vzorky 6 a 11 ponechaly po dobu 1 hodiny uschnout jen ve velmi tenké vrstvičce, dehydratovaly prakticky okamžitě (tzn. při cca 25 °C a vlhkost 20 %). Tenké vrstvy těchto halloysitů nanesené na platinový topný element a zahřáté v teplotní komůrce rentgenu rovněž dehydratovaly dříve, již do 40°C. Experiment jsem v tento moment zastavila a pokusila se vzorky rehydratovat nastříkáním vody na povrch vzorku. Po uschnutí byly vzorky opět změřeny na difraktometru při teplotě 25 °C. Z difraktogramů vyplývá, že k částečné, byť velmi nevýrazné, rehydrataci skutečně došlo! Na obr. 16 je průběh procesu znázorněn u hall 11, hall 6 se choval obdobně. Je tedy možné, že dehydratace halloysitu může být za jistých podmínek (tenké vrstvy, nízké teploty) částečně reverzibilní, což by ale ozřejmil až budoucí podrobný výzkum. Obdobné výsledky nebyly zatím nikde publikovány.



Obr. 16 Částečná rehydratace vzorku hall 11. Křivka dole znázorňuje difrakční záznam při teplotě 25 °C. Uprostřed je vzorek zahřátý na 40 °C. Horní křivka představuje vzorek, který byl hydratován ihned po zahřátí na 40 °C, poté vysušen a znovu změřen při 25 °C.

HT-XRD může sloužit i jako diagnostická metoda, protože difrakce hydratovaného halloysitu maskuje bazální 001 difrakci slídových minerálů. Během dehydratace, kdy se posune bazální difrakce z 10 Å na 7 Å se skrytá difrakce může objevit. Tento případ nastal u vzorku hall 10,

kdy byla jen díky dehydrataci ve vzorku identifikována příměs K-slídy, pravděpodobně illitu (obr. 17).



Obr. 17 Zvýrazněná bazální difrakce 001 K-slídy po dehydrataci vzorku hall 10. Křivka dole představuje záznam vzorku při teplotě 25 °C, křivka nahoře představuje ten samý vzorek zahřátý na 120 °C. Velká písmena popisují jednotlivé fáze: I – K-slída, pravděpodobně illit, H7 – halloysit 7 Å, H10 – halloysit 10 Å, K – kaolinit, H – částečně dehydratovaný halloysit.

### 5.3. Kationtová výměnná kapacita halloysitů

#### 5.3.1. Optimalizace postupu

Podle údajů v literatuře (Dohrmann, 2006) je pro jíly s velmi nízkou odhadovanou hodnotou CEC (kaolinity) vhodné navážít množství do 10 mg na 50 ml zásobního roztoku AgTU. Naopak při vysoké CEC (cca 100 meq/100g), což je typické pro smektity, postačuje 0,5 mg a méně. Protože nikde není uveden přesnější údaj, pokusila jsem se zjistit vliv navážky a poměru pevné a kapalné fáze (P:K) na výslednou hodnotu kationtové výměnné kapacity halloysitů. V prvním experimentu (test 1) jsem použila čistý halloysit hall 11 v množství 2,5g, 5g, 7,5g a 10g při stejném objemu přidaného zásobního roztoku (50ml) – poměr P:K se tedy lišil od 1:20 až po 1:5. Ve druhém pokusu (test 2) byl poměr P:K zachován (1:10), lišila se ale navážka halloysitu hall 11 (2,5g s 25 ml roztoku a 5g s 50 ml roztoku).

Tab. 8 Výsledky testu 1. Hall 11-C1-C4 je označení vzorku podle navážky; C0 – slepý pokus (stejná procedura, bez interakce s jílem); AgTU – zásobní roztok; poměr P:K – poměr pevné a kapalné fáze.

vzorek	navážka [g]	V <sub>AgTU</sub> [ml]	poměr P:K	Ag [mg/l]	CEC [meq/100g]
AgTU	-	-	-	943,80	-
hall11-C0	0	50	-	190,80	-
hall11-C1	2,4994	50	1:20	114,20	6,914
hall11-C2	4,9997	50	1:10	58,70	6,029
hall11-C3	7,4945	50	1:7	32,60	4,829
hall11-C4	10,0001	50	1:5	24,00	3,819
STx-C0	0	50	-	177,60	-
STx-C1	0,4992	50	1:100	47,00	65,815

Porovnáme-li výsledky obou testů (tab. 8 a tab. 9), dojdeme k několika závěrům. Z testu 1 jednoznačně vyplývá, že se výsledné hodnoty CEC snižují se zvětšujícím se množstvím navážky, tj. snižujícím se poměrem P:K. Je možno předpokládat, že u větších navážek nedošlo k úplné výměně stříbra u všech částic. Při větší hustotě suspenze nemusel být dostupný veškerý povrch nebo by výměna zbylého stříbra při jeho již výrazně nižší koncentraci vyžadovala podstatně delší čas. Rozdíl ve změřené CEC je mezi poměry 1:5 (C4) a 1:10 (C2) 2,21 meq/100g a mezi poměry 1:10 (C2) a 1:20 (C1) již jen 0,88 meq/100g. Tento rozdíl je již blízký chybě stanovení – porovnáme-li dva rozdílné pokusy s halloysitem hall-11 při shodném poměru P:K 1:10 i stejné navážce (2,5g), dojdeme k výsledkům 6,029 (Test 1, C1, tab. 8) a 5,312 (Test 2, Ca, tab. 9), tedy k rozdílu 0,72 meq/100g. V intervalu navrhovaném Dohrmannem (2006) (do 10g jílu na 50 ml roztoku AgTU) vidíme silnou

závislost naměřených hodnot CEC na poměru P:K, která se postupně k vyšším poměrům snižuje. Lze tedy doporučit, aby byl v praxi pro tyto materiály používán poměr alespoň 1:20 a aby byly srovnávány pouze výsledky dosažené při stejném poměru pevné a kapalné fáze. Nutno poznamenat, že tento důležitý údaj se v literatuře často ani nezmiňuje. Je také třeba počítat s chybou stanovení do 1 meq/100g. A z výsledků Testu 2 (tab. 9) dále vyplývá, že při zachování poměru P:K je možno pracovat i s nižší navázkou, výsledky jsou shodné (rozdíl až na druhém desetinném místě). To je důležité pro experimenty s jíly, jichž je k dispozici jen malé množství.

Při měření referenčního vzorku smektitu (STx-1), jehož výměnná kapacita je podstatně vyšší, jsme při poměru P:K 1:100 dosáhli hodnoty 65 meq/100g, což je na spodní hranici intervalu uváděného dříve Hruškovou (2008) na základě výsledků Cu-trienové metody stanovení CEC (Hrušková, 2008) (66-81 meq/100g, průměr 75 meq/100g pro tento smektit). I zde jde tedy doporučit ještě vyšší poměr P:K než 1:100, který by pravděpodobně vedl k podobnějším výsledkům. Smektity však nejsou tématem této práce.

Tab. 9 Výsledky testu 2. Vzorky hall 11-Ca, Cb - označení vzorku podle navážky; C0a,b – slepé pokusy (stejná procedura, bez interakce s jílem); AgTU – zásobní roztok; poměr P:K – poměr pevné a kapalné fáze.

vzorek	navážka [g]	V <sub>AgTU</sub> [ml]	poměr P:K	Ag [mg/l]	CEC [meq/100g]
AgTU	-	-	-	976,40	-
hall11-C0a	0	25	-	476,00	-
hall11-C0b	0	10	-	368,50	-
hall11-Ca	2,499	25	1:10	79,00	5,312
hall11-Cb	0,9993	10	1:10	57,90	5,353

### 5.3.2. Stanovení CEC

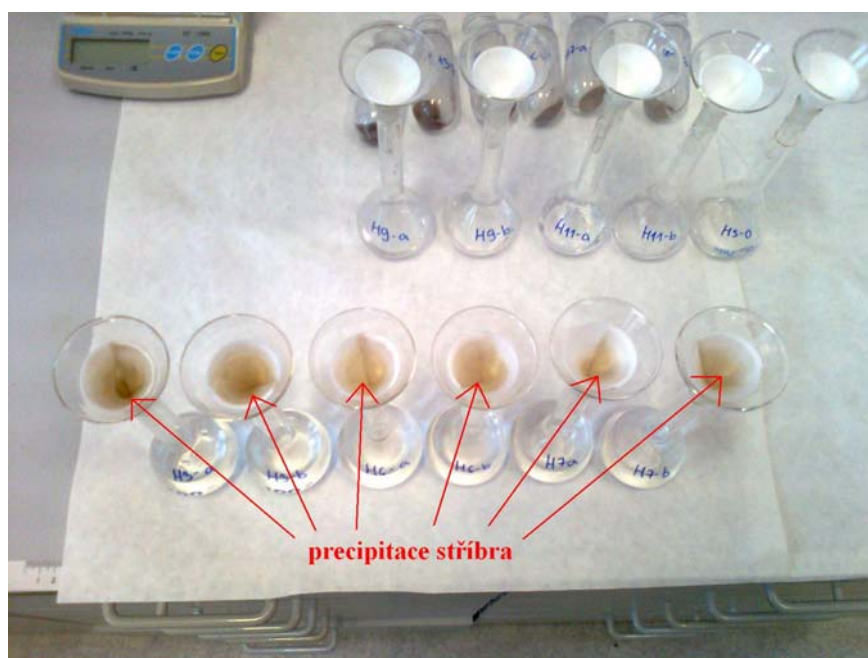
Výsledky stanovení CEC různých halloysitů jsou uvedeny v tab. 10. Experimenty byly provedeny optimalizovaným postupem při poměru P:K = 1:20. Množství navážky bylo pro většinu vzorků 1g, pro vzorky hall 4 a 10 byla navážka 0,5g z důvodů jejich velmi malého množství. Porovnáme-li výsledky, zjistíme, že rozdíl mezi nejvyšší a nejnižší hodnotou CEC je téměř dvojnásobný (hall 2 má nejnižší CEC, průměr z obou hodnot je 4,04 meq/100g, hall 10 má nejvyšší CEC, průměr z obou hodnot je 7,91 meq/100g). Jak už bylo dříve řečeno, vyšší hodnoty CEC jsou výhodnější pro interakci hydratovaných halloysitů s organickými sloučeninami, kationtová výměnná kapacita u halloysit hall 10 je však ovlivněna četnými příměsemi (kaolinit, gibbsit, illit). Mezi čistými hydratovanými halloysity mají nejvyšší

hodnoty CEC vzorky hall 11 (průměrná hodnota 6,77 meq/100g) a hall 3 (6,54 meq/100g). Tyto vzorky by tedy mohly být nejvhodnější pro interakce s porfyrimem. U referenčního vzorku kaolinitu KGa-1b, jehož hodnota CEC podle dodavatele činí 2,0 meq/100g, jsme naměřili průměrnou hodnotu 2,2292 meq/100g, což je velmi dobrá shoda. Rozkmit měřených hodnot je ale v tomto případě značný (1,91 a 2,54 meq/100g).

Tab. 10 Stanovení CEC halloysitů a kaolinitu ve dvou experimentálních řadách se dvěma různými zásobními roztoky AgTU (odděleno přerušovanou čarou). Vždy 2 opakované pokusy (a,b) a několik slepých bez jílu (hall 12-0, hall 85-0, hall 410-0, HS-0). Poměr P:K je u všech vzorků 1:20.

vzorek	m[g]	Ag [mg/l]	CEC [meq/100g]
AgTU	-	930	-
hall 1-a	0,999	104,5	7,3125
hall 1-b	1,0002	100,5	7,6745
hall 2-a	0,9995	138,8	4,1274
hall 2-b	1,0001	140,7	3,9488
KGa-1b-a	1,0001	162,6	1,9188
hall 12-0	0	183,3	-
hall 5-a	0,9997	119,5	5,5084
hall 5-b	0,9999	118,5	5,5999
hall 8-a	0,9988	126,1	4,9008
hall 8-b	1,0001	132,5	4,3011
KGa-1b-b	1,0002	151,5	2,5396
hall 85-0	0	178,9	-
hall 4-a	0,4972	137,0	3,9529
hall 4-b	0,4993	133,2	4,289
hall 10-a	0,4993	95,3	7,8074
hall 10-b	0,4994	93,1	8,0101
hall 410-0	0	179,4	-
AgTU	-	1060	-
hall 3-a	0,998	137,2	6,5117
hall 3-b	0,9991	136,5	6,5695
hall 6-a	1,0002	142,9	5,969
hall 6-b	0,9992	145,7	5,7153
hall 7-a	0,9999	131,7	7,0093
hall 7-b	0,9992	126,0	7,543
hall 9-a	0,9998	139,6	6,2774
hall 9-b	0,9998	140,4	6,2033
hall 11-a	1,0003	133,1	6,8767
hall 11-b	1	135,4	6,6656
HS-0	0	207,3	-

Slepé vzorky byly použity ve všech experimentech pro stanovení celkové ztráty stříbrných iontů během filtrace. Fakt, že ke ztrátě dochází, je snadno pozorovatelný, protože stříbro vysrážené na filtru způsobí jeho zahnědnutí (obr. 18). Z rozdílu koncentrací původního a filtrovaného roztoku byla vypočtena výsledná ztráta cca 1,02 %. Nejde o hodnotu vysokou, ale její význam může narůstat právě při nízkých hodnotách CEC, kde zvýší relativní chybu. Může být tak příčinou (nebo jednou z příčin) drobných rozdílů ve stanovení CEC zjištěných při opakovaných měřeních.

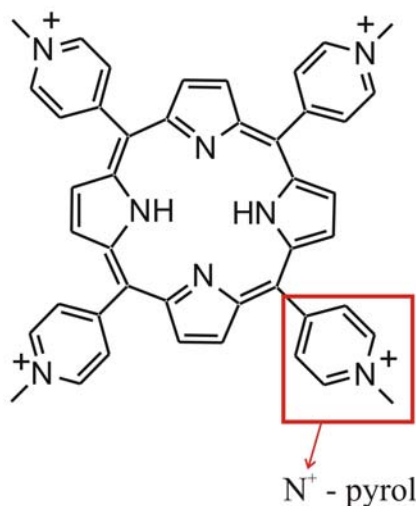


Obr. 18 Vysrážení stříbra na filtrech.

## 5.4. Interakce s porfyrinem

Porfyrin je organická sloučenina s fotoaktivními vlastnostmi. Interakce se slunečním zářením způsobuje, že porfyrin produkuje singletový kyslík, který oxiduje a rozkládá jiné organické sloučeniny. Samotný porfyrin není schopen trvale setrvat v prostředí, neboť může být velmi rychle vyloužen. Z tohoto důvodu se řada vědeckých výzkumů snaží o to, aby se našel vhodný nosič, který by na sebe navázal molekuly porfyriu a zajistil tak jeho udržení v daném prostředí. Jednou z možností, jak toho docílit je, aby se porfyrin navázal na povrch jílových minerálů. Tento proces je doprovázen barevnou změnou jílových minerálů po interakci s porfyrinem.

Hlavním úkolem tedy bylo zjistit, jestli lze halloysity použít jako nosič fotoaktivního porfyriu. K prvnímu experimentu byl vybrán halloysit hall 11, který se v mnoha ohledech jevil jako nejvhodnější – neobsahuje žádné krystalické příměsi a mezi čistými hydratovanými halloysity má nejvyšší CEC (6,7 meq/100g). V porovnání s ostatními má také nejširší a přitom relativně krátké trubičky. Pro srovnání byl pak vybrán halloysit hall 3, který je ještě čistší i s ohledem na amorfni příměsi a obsah strukturního Fe (chemická analýza), má druhou nejvyšší CEC mezi čistými hydratovanými halloysity (6,5 meq/100g), ale má naopak trubičky nejužší a zároveň i nejkratší.



Obr.19 Struktura porfyriu TMPyP. Substituované N<sup>+</sup>-pyroly jsou orientovány kolmo k rovině porfyriu

Struktura molekuly porfyriu je zobrazena na obr. 19. Základní charakteristikou struktury této molekuly je, že jsou v ní substituované N<sup>+</sup>-pyroly orientovány téměř kolmo k rovině porfyriu. Pokud se molekuly tohoto porfyriu navážou na povrch jakékoliv jílové matrix, dochází ke zploštění jednotlivých pyrolů (Čeklovský et al., 2009). Tento jev způsobuje barevnou změnu a zároveň významné změny spektrální (difúzně reflexní a fluorescenční emisní spektra). Pokud dojde k barevné změně halloysitů, znamená to, že porfyrin nevstupuje do mezivrstev, ale váže se na volné vazby, které

vznikají díky defektům v povrchové struktuře a způsobují tak slabý negativní náboj halloysitu.

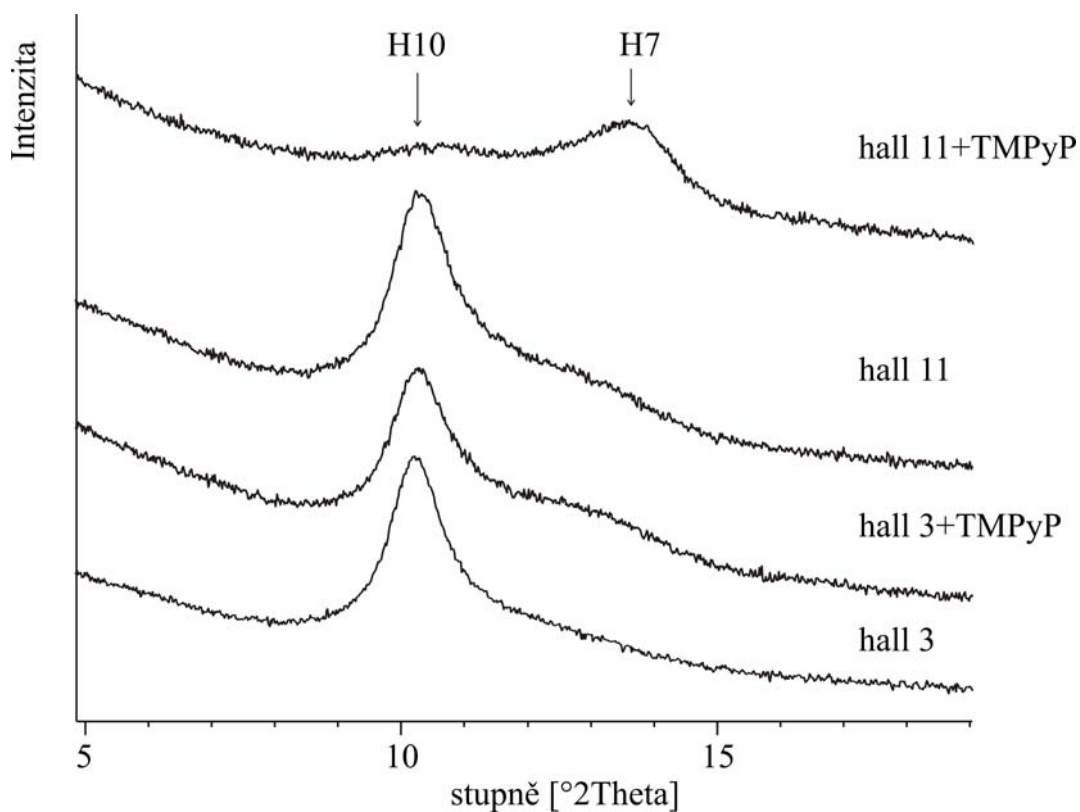
Pomocí DRS je možné alespoň částečně popsat, k čemu při interakci halloysitu a porfyriu dochází. Difúzně reflexní UV-vis absorpční spektrum porfyriu zahrnuje dva typy pásů: jeden Soretův pás a čtyři Q-pásky. Soretův pás porfyriu se vyskytuje na 420 nm a má důležitý diagnostický význam. Q-pásky se vyskytují v oblasti 514 – 640 nm. Spektrální změna při interakci porfyriu s halloysitem spočívá právě v posunu Soretova pásu (Chernia a Gill, 1999; Tagaki et al., 2002).

Oba vzorky, které, byly reagovány s porfyriem, měly ve výsledku zelenou barvu místo původní bílé – to indikuje sorpci na vnějším povrchu minerálu. V jílové mineralogii se vnitřním povrchem rozumí reaktivní mezivrstvi, kde dochází k iontové výměně díky permanentnímu negativnímu náboji. U minerálů skupiny kaolinitu se permanentní náboj nepředpokládá vůbec nebo je jeho podíl na celkovém náboji nízký; větší efekt mají strukturní defekty, které jsou u halloysitu větší než u kaolinitu a jsou příčinou zvýšené CEC. Je tedy logické, že se porfyrin váže jen na vnějším povrchu, který ale zahrnuje jak vnější tak vnitřní plochu halloysitových trubek. Abychom prokázali, že porfyrin nevstupuje do mezivrstvi, byly vzorky změřeny pomocí XRD. Bazální 001 difrakce by se neměla po interakci posunout. Na obr. 20 jsou porovnány oba vzorky před a po interakci. Posuny příslušné difrakce jsou patrné, ovšem k nižším mezirovinným vzdálenostem (až na 7,38 Å) - jedná se tedy o dehydrataci, ke které došlo při vysychání halloysitu v kyvetě. U vzorku hall 11 proběhla tato dehydratace ve větší míře než u vzorku hall 3, přesto je i zde částečně patrná. Je ale zároveň zřejmé, že porfyrin do mezivrstvi nevstupuje.

Na obr. 21 je znázorněno absorpční spektrum čistého porfyriu v roztoku ve srovnání s absorpčními spektry obou halloysitů. Soretův pás porfyriu se po interakci s halloysitem posunul na hodnotu kolem 470 nm, což znamená, že porfyrin se opravdu navázal na povrch halloysitu.

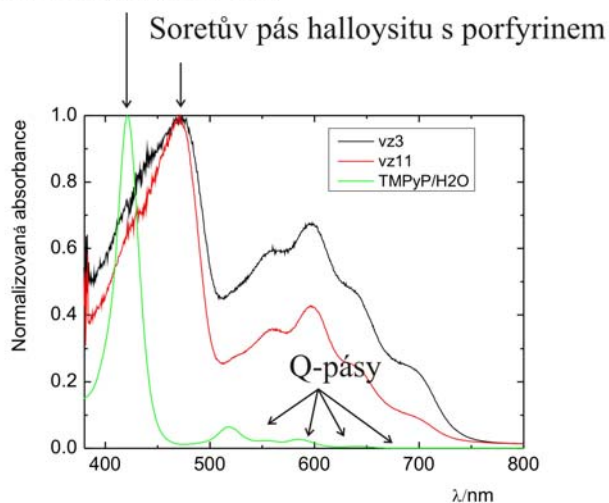
Významnou změnu zaznamenaly při interakci halloysitu s porfyriem také fluorescenční emisní spektra (obr. 22), které zobrazují průběh křivek čistého porfyriu v roztoku a obou vzorků halloysitů po interakci s porfyriem.



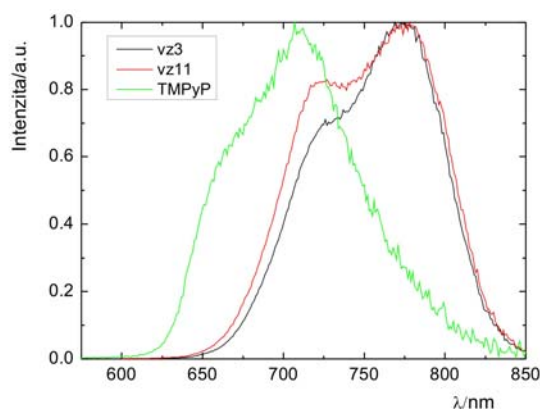


Obr. 20 Výřez difrakčních záznamů dvou vzorků halloysitu bez porfyriu (hall 3,11) a po reakci s porfyriem (hall 3 + TMPyP, hall 11 + TMPyP). H10 označuje difrakci hydratovaného halloysitu, H7 označuje difrakci dehydratovaného halloysitu.

### Soretův pás porfyriu



Obr. 21 UV-vis absorpční spektrum porfyriu v roztoku (TMPyP/H<sub>2</sub>O) a po sorpci na dva vzorky halloysitů (vz3~hall 3, vz11~hall 11).



Obr. 22 Normalizovaná fluorescenční spektra vodného roztoku TMPyP a halloysitů s porfyriem v práškové formě (vz. 3 a 11). K excitaci roztoku došlo při 518 nm a práškového materiálu při 558 nm.

Změny ve fluorescenčních emisních spektrech nelze přesně interpretovat, neboť jsou více spojeny se strukturou povrchu a morfologií halloysitových trubiček. Přesnější informace by se mohly získat, kdybychom věděli, jaký je rozdíl mezi strukturou vnější a vnitřní plochy trubiček a jaký je poměr defektních struktur na obou těchto stranách vnějšího povrchu, na které je porfyrin vázán - zda-li je vázán uvnitř i vně halloysitové trubičky. Interakce s vnitřním povrchem (mezivrstvím) byla ale experimentálně vyloučena. Nebyly také nalezeny žádné podstatné rozdíly mezi oběma halloysity i přes jisté odlišnosti ve velikosti trubiček.

To, že vzorek hall 11 i po interakci s porfyrinem snadno dehydratoval, je projevem jeho citlivosti na okolní vlhkostně-teplotní podmínky. Bylo ale prokázáno, že dehydratace neovlivňuje výsledky spektrálních analýz, což je dobře vidět na obr. 21 a obr.22, kde jsou si spektra halloysitů hall 3 a 11 s porfyrinem velmi podobná.

Téma interakce halloysitů s porfyrinem by mělo být předmětem dalšího výzkumu. Bylo by vhodné zaměřit se hlavně na detailní prozkoumání morfologie halloysitových trubiček, zejména na defekty vnějšího povrchu, a zjistit množství navázaného porfyrinu na halloysit.

## 6. ZÁVĚR

Přírodní vzorky halloysitů pocházejí ze světových lokalit na Slovensku, Novém Zélandu, v Turecku, Číně, a Utahu (USA). Jeden komerčně dostupný vzorek halloysitu byl zakoupen u firmy Sigma – Aldrich. Z celkového počtu 12 vzorků představují tři halloysity dehydratovanou formu a devět halloysitů formu hydratovanou. Hydratovaná forma snadno dehydratuje, což ovlivňuje především okolní relativní vlhkost a teplota. Zjistila jsem, že při snížené vlhkosti (ca 20%) halloysity zcela dehydratují v teplotním intervalu 25-50°C v závislosti na tloušťce jílové vrstvy. Tento proces je nevratný, do mezivrstev ale mohou vstoupit některé organické molekuly, např. formamid. Při specifických podmínkách (relativně nízké teploty a velmi tenké vrstvy) byla částečná rehydratace pozorována, tento jev však vyžaduje podrobnější výzkum.

Hydratované vzorky halloysitů (10 Å) byly většinou velmi čisté, dehydratované vzorky halloysitů obsahovaly příměsi častěji. Doprovodnými fázemi byly hlavně kaolinit, křemen, cristobalit, alunit a gibbsit, v jednom případě draselná slída.

U dehydratovaných halloysitů se překrývá bazální 001 difrakce s bazální difrakcí kaolinitu, která se pohybuje kolem 7 Å. Oba minerály jsem od sebe odlišila interakcí halloysitu formamidem, který zvýšil jeho mezirovinnou vzdálenost. Z poměru intenzit bazálních difrakčních linií jsem pak stanovila relativní podíl halloysitu a kaolinitu. Relativní podíl halloysitu se u všech vzorků pohyboval nad 80 % s výjimkou vzorku dodaného firmou Sigma-Aldrich – zde byl halloysit 7 Å výrazně minoritní fází (ca 20 %), přestože byl produkt označen jako „halloysit“.

Morfologie byla pro všechny halloysity shodná. Jedná se o tubulární halloysity, délka a šířka trubiček však byla velmi variabilní. Pro první pokusy s porfyrinovým barvivem byly vybrány dva čisté halloysity shodně tvořené krátkými trubičkami, avšak rozdílného průměru – vzorek z lokality Turplu, Turecko (hall 11) a Zunyi, Čína (hall 3). Rovněž kationtová výměnná kapacita byla u těchto vzorků nejvyšší mezi studovanými čistými halloysity (6,7, resp. 6,5 meq/100g).

Při stanovení kationtové výměnné kapacity metodou AgTU (interakce s Ag-thiomočovinou) byl nejprve optimalizován pracovní postup. Bylo zjištěno, že výsledek je výrazně ovlivněn poměrem P:K (pevná fáze: kapalná fáze), který by v případě halloysitů měl být alespoň 1:20, aby došlo k výměně na celém povrchu částic.

Vybrané vzorky č. 3 a 11 se při interakci s porfyritem chovají stejně i přes drobné rozdíly především ve velikosti částic. Bylo zjištěno, že porfyrin nevstupuje do mezivrstev (na rozdíl

např. od formamidu), mezivrstevní vzdálenost se naopak zmenšuje v důsledku částečné dehydratace při vysychání vzorku.

Na základě vysoké citlivosti difúzně reflexní a fluorescenční emisní spektroskopie bylo ale jednoznačně prokázáno, že molekuly porfyriu se navázaly na vnější povrch halloysitu (který zahrnuje jak vnitřní tak vnější stranu trubičky) - tím došlo k barevným změnám vzorků a zároveň ke změnám spektrálním. Přesnější informace o umístění molekul porfyriu by mohl přinést až další výzkum. V jeho rámci by bylo třeba zmapovat defektní místa povrchu, kde je v případě halloysitu největší hustota negativního náboje – a to především s ohledem na poměr defektů uvnitř i vně halloysitové trubičky. Vstup porfyriu do strukturního mezivrsteví halloysitu byl ale experimentálně vyloučen.

## LITERATURA

Bailey S.W., 1980. Structures of layer silicates. Str. 1-123 v: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification (G.W. Brindley and G. Brown, editors). Monograph 5, Mineralogical Society, London.

Bailey S.W., 1990. Halloysite – A critical assessment. Str. 89-98 v: Surface Chemistry Structure and Mixed Layering of Clays. Proceedings of the 9th International Clay Conference 1989 (V.C. Farmer and Y. Tardy, editors). Sciences Géologiques, Mémoire 86, Strasbourg, France.

Birrell K.S., Fieldes M., Williamson K.I., 1955. Unusual forms of halloysite. American Mineralogist, 40, 122-124.

Bobos I., Gomes C., 1998. Greisen and post-greisen alteration in the Sao Vicente de Pereira kaolinite deposit, Portugal. The Canadian Mineralogist, 36, 1615-1624.

Bogatyrev B.A., Matveeva L.A., Zhukov V.V., Magazina L.O., 1997. Kaolinite and halloysite synthesis in the gibbsite ± silica solution system under normal conditions. Geochemistry International, 35, 747-757.

Brindley G.W., 1980. Order-disorder in the clay mineral structures. Str. 125-196 in: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification (G.W. Brindley and G. Brown, editors). Mineralogical Society, London.

Busenberg E., 1978. The products of the interaction of feldspars with aqueous solutions at 25 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 1679-1686.

Cremers, A., Pleysier, J., 1973a. Adsorption of the silver–thiourea complex in montmorillonite clay. Nature. Physical Science 243, 86–87.

Cremers, A., Pleysier, J., 1973b. Coordination of silver in silver–thiourea montmorillonite. Nature. Physical Science 244, 93.

Čeklovský A., Czímerová A., Lang K., Bujdák J., 2009. Layered silicate films photochemically active porphyrin cations. Pure and Applied Chemistry, Vol. 81, No. 8, str. 1385-1396.

de Souza Santos P., de Souza Santos H., Brindley G.W., 1966. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays: part IV. A platy mineral with structural swelling and shrinking characteristics. American Mineralogist, 51, 1640-1648.

Delineau T., Allard T., Muller J.P., Barres O., Yvon J., Cases J.M., 1994. FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. Clays and Clay Minerals, 42, 308-320.

- Delvaux B., Tessier D., Herbillon A.J., Burtin G., Jaunet A.M., Vielvoye L., 1992. Morphology, texture, and microstructure of halloysitic soil clays as related to weathering and exchangeable cation. *Clays and Clay Minerals*, 40, 446-456.
- Dohrmann R., 2006. Cation exchange capacity methodology II: A modified silver–thiourea method. *Applied Clay Science*, 34, 38–46.
- Ece Ö.I-ik, Schroeder P.A., 2007. Clay mineralogy and chemistry of halloysite and alunite deposits in the Turplu area, Balıkesir, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 55, No. 1, 18-36.
- Ece Ö.I-ik, Schroeder P.A., Smilley M.J., Wampler J.M., 2008. Acid-sulphate hydrothermal alteration of andesitic tuffs and genesis of halloysite and alunite deposits in the Biga Peninsula, Turkey. *Clay Minerals* 43, 281-315.
- Fialips C.I., Petit S., Decarreau A., Beaufort D., 2000. Influence of synthesis pH on kaolinite „crystallinity“ and surface properties. *Clays and Clay Minerals*, 48, 173-184.
- Frost R.L., Kristóf J., 1997. Intercalation of halloysite: a Raman spectroscopic study. *Clays and Clay* 414 E. Joussein et al. *Minerals*, 45, 551-563.
- Frost R.L., Kristóf J., Horvath E., Klopogge J.T., 2001b. Separation of adsorbed formamide and intercalated formamide using controlled rate thermal analysis methodology. *Langmuir*, 17, 3216-3222.
- García F.J.G., Rodriguez S.G., Kalytta A., Reller A., 2009. Study of Natural Halloysite from the Dragon Mine, Utah (USA). *ZAAC*, 635, 790-795.
- Hart R.D., Gilkes R.J., Siradz S., Singh B., 2002. The nature of soil kaolins from Indonesia and Western Australia. *Clays and Clay Minerals*, 50, 198-207.
- Harvey C.C., Murray H.H., 1997. Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization. *Applied Clay Science*, 11, 285-310.
- Hewitt A.E., Churchman G.J., 1982. Formation, chemistry and mineralogy of soils from weathered schist, Eastern Otago, New Zealand. *New Zealand Journal of Science*, 25, 253-269.
- Hillier S., Ryan P.C., 2002. Identification of halloysite (7 Å) by ethylene glycol solvation: the „MacEwan effect“. *Clay Minerals*, 37, 487-496.
- Hrušková, M.: Analytical Characterization of the Surface Properties of Clay Minerals - A critical evaluation of the Cu-trien method for CEC determination, dizertační práce, Karlova Univerzita v Praze, Praha 2008.
- Hughes I.R., 1966. Mineral changes of halloysite on drying. *New Zealand Journal of Science*, 9, 103-113.
- Chernia Z., Gill D., 1999. Flattening of TMPyP adsorbed on Laponite. Evidence in Observed and Calculated UV-vis Spectra. *Langmuir* 15, 1625-1633.

Chhabra, R., Pleysier, J., Cremers, A., 1975. The measurement of the cation exchange capacity and exchangeable cations in soils: a new method. Proc. Int. Clay Conf. 1975, Wilmette, Illinois, USA., str. 439–449.

Christie A.B., Barker R.G., 2007. Mineral resource assessment of the Northland Region, New Zealand. GHS Science Report, 2007/06. 179.

Churchman G.J., 1970. Interlayer water in halloysite. PhD thesis, University of Otago, New Zealand.

Churchman G.J., Carr R.M., 1972. Stability fields of hydration states of a halloysite. American Mineralogist, 57, 914-923.

Churchman G.J., Carr R.M., 1975. The definition and nomenclature of halloysites. Clays and Clay Minerals, 23, 382-388.

Churchman G.J., Theng B.K.G., 1984. Interactions of halloysites with amides: Mineralogical factors affecting complex formation. Clay Minerals, 19, 161-175.

Churchman G.J., Whitton J.S., Claridge G.G.C., Theng B.K.G., 1984. Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. Clays and Clay Minerals, 32, 241-248.

Churchman G.J., Davy T.J., Aylmore L.A.G., Gilkes R.J., Self P.G., 1995. Characteristics of fine pores in some halloysites. Clay Minerals, 30, 89-98.

Jiménez-Millán J., Abad I., Nieto F., 2008. Contrasting alteration processes in hydrothermally altered dolerites from the Betic Cordillera, Spain. Clay Minerals 43, 1-14.

Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B., 2005. Halloysite clay minerals – a review. Clay Minerals 40, 383-426.

Joussein E., Petit S., Delvaux B., 2007. Behavior of halloysite clay under formamide treatment. Clay Minerals 35, 17-24.

Kautz C.Q., Ryan P.C., 2003. The 10 Å to 7 Å halloysite transition in a tropical soil sequence, Costa Rica. Clays and Clay Minerals, 51, 252-263.

Kawano M., Tomita K., 1995. Experimental study on the formation of clay minerals from obsidian by interaction with acid solution at 150° and 200°C. Clays and Clay Minerals, 43, 212-222.

Kohyama N., Fukushima K., Fukami A., 1978. Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell. Clays and Clay Minerals, 26, 25-40.

Kohyama N., Fukushima K., Fukami A., 1982. Interlayer hydrates and complexes of clay minerals observed by electron microscopy using an environmental cell. Str. 373-384 v: Proceedings of the 7th International Clay Conference 1981 (H. Van Olphen and F. Veniale, editors). Developments in Sedimentology, 35, Elsevier, Amsterdam.

- Kraus I., Kužvart M., 1987. Ložiska nerud. SNTL, str. 101.
- Lee S.Y., Gilkes R.J., 2005. Groundwater geochemistry and composition of hardpans in southwestern Australian regolith. *Geoderma*, 126, 59-84.
- Ma C., Eggleton R.A., 1999. Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 47, 174-180.
- Marumo K., Hattori K.H., 1999. Seafloor hydrothermal clay alteration at Jade in the back-arc Okinawa Trough: Mineralogy, geochemistry and isotope characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 2785-2804.
- Newman R.H., Childs C.W., Churchman G.J., 1994. Aluminium coordination and structural disorder in halloysite and kaolinite by  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy. *Clay Minerals*, 29, 305-312.
- Petit S., Decarreau A., 1990. Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Minerals*, 25, 181-196.
- Petit S., Righi D., Madejová J., Decarreau A., 1998. Layer charge estimation of smectites using infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, 33, 579-591.
- Robertson I.D.M., Eggleton R.A., 1991. Weathering of granitic muscovite to kaolinite and halloysite and plagioclase-derived kaolinite to halloysite. *Clays and Clay Minerals*, 39, 113-126.
- Sherman D.M., 1985. Electron Structures of  $\text{Fe}^{3+}$  Coordination Sites in Iron Oxides, Allocation to Spectra, Bonding and Magnetism. *Phys. Chem. Miner.*, 12(3): 161-175.
- Singer A., Zarei M., Lange F.M., Stahr K., 2004. Halloysite characteristics and formation in the northern Golan Heights. *Geoderma*, 123, 279-295.
- Singh B., Gilkes R.J., 1992. An electron optical investigation of the alteration of kaolinite to halloysite. *Clays and Clay Minerals*, 40, 212-229.
- Singh B., Mackinnon I.D.R., 1996. Experimental transformation of kaolinite to halloysite. *Clays and Clay Minerals*, 44, 825-834.
- Soma M., Theng B.K.G., 1998. Surface and interlayer chemical compositions, and structure of clay minerals. Str. 134-143 v: *The Latest Frontiers of Clay Chemistry. Proceedings of the Sapporo Conference on the Chemistry of Clays and Clay Minerals 1996* (A. Yamagishi, A. Aramata and M. Taniguchi, editors). The Smectite Forum of Japan, Sendai.
- Soma M., Churchman G.J., Theng, B.K.G., 1992. X-ray photoelectron spectroscopic analysis of halloysites with different composition and particle morphology. *Clay Minerals*, 27, 413-421.
- Tagaki S., Shimada T., Eguchi M., Yui T., Yoshida H., Tryk D.A., Inoue H., 2002. High – Density Adsorption of Cationic Porphyrins on Clay Layer Surfaces without Aggregation: The Size – Matching Effect. *Langmuir* 18, 2265-2272.



Watanabe T., Sawada Y., Russel J.D., McHardy W.J., Wilson M.J., 1992. The conversion of the montmorillonite to interstratified halloysite-smectite by weathering in the OMI acid clay deposit, Japan. *Clay Minerals*, 27, 159-173.

Weidner V.R., Hsia J.J., 1981. Reflection properties of pressed polytetrafluoroethylene powder. *J. Opt. Soc. Amer.* 71: 856-861.

Weiss ., Kužvart ., 2005. Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití. – UK Praha.

West S.L., White G.N., Deng Y., McInnes K.J., Juo A.S.R., Dixon J.B., 2004. Kaolinite, halloysite, and iron oxide influence on physical behavior of formulated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 68, 1452-1460.

Wilson I.R., 2004. Kaolin and halloysite deposits of China. *Clay Minerals*, 39, 1-15.

Wilson I.R., de Souza Santos H., de Souza Santos P., 2006. Kaolin and halloysite deposits of Brazil. *Clay Minerals* 41, 697-716.

Ziegler K., Hsieh J.C.C., Chadwick O.A., Kelly E.F., Hendricks D.M., Savin S.M., 2003. Halloysite as a kinetically controlled end product of arid-zone basalt weathering. *Chemical Geology*, 202, 461-478.