

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Aplikovaná geologie



**Petr Kozlovce**

Vliv mineralogického složení suroviny na vznik fází při výpalu hydraulického vápna  
a přírodního cementu

Influence of the mineralogical composition of raw material on phases formed during  
the burning of hydraulic lime and natural cement

Disertační práce

Vedoucí práce: prof. Mgr. Richard Přikryl, Dr.

Praha, 2018



**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze,

Petr Kozlovcev

## PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval lidem, bez jejichž pomoci by tato disertační práce nemohla vzniknout. Největší dík zasluží především školitel a odborný vedoucí této práce, prof. Mgr. Richard Příkryl, Dr., a to za věcné a podnětné připomínky, velkou trpělivost a poskytnutou pomoc při vedení práce i během celého studia. Poděkování zasluží i Georgios Triantafyllou PhD, MSc. Athanasia Soutana, prof. Michael Galetakis PhD a další pracovníci, kteří pomáhali při měření fyzikálně-mechanických vlastností maltových směsí na pracovištích Technical University of Crete. Poděkování dále náleží Ing. Jiřině Příkrylové za zhotovení vzorků nábrusů a výraznou pomoc při analýzách pomocí optické a materiálové mikroskopie. Stejně tak i Ing. Mgr. Ondřeji Šimkovi DiS za asistenci při velkoobjemových výpalech na pracovišti Akademie výtvarných umění v Praze. Mnoho díky náleží i zaměstnancům geologické sekce Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, a to doc. Mgr. Petru Drahotovi, Ph.D., Mgr. Martinu Rackovi, Ph.D., Marii Fayadové, Ing. Věře Vonáskové a Lence Jílkové za pomoc při laboratorních pracích i při interpretaci dosažených výsledků. Velké poděkování zasluží i Mgr. Aneta Kuchařová, Ph.D. a Mgr. Šárka Šachlová, Ph.D. za poskytnuté rady při sepisování práce a Veronika Pudilová za pomoc a kontrolu anglických překladů. Mnoho díky patří i příbuzným a známým za projevy podpory i pomoc během celého studia.

Tato disertační práce vznikla s finanční podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR, projekt MSM 0021620855 „Mechanismy transportu látek ve svrchních sférách Země“ a za finanční podpory Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, projektu Grantové agentury Univerzity Karlovy GAUK č. 904314.



## ABSTRAKT

Přírodní hydraulické vápno a přírodní cement jsou anorganická hydraulická pojiva využívaná ve stavebnictví již po řadu staletí. Z tohoto důvodu bývají často označována jako „tradiční“ či „alternativní“, neboť představují možnou variantu k dnes běžně používanému portlandskému cementu. Přírodní hydraulické vápno a přírodní cement ale nejsou příliš často využívány v moderním stavitelství, významnější využití nalézají při opravách historických památek a v restaurátorství. Navíc, environmentální dopad jejich výroby je nižší, než při produkci klasických typů cementů.

V Čechách a na Moravě se v minulosti na řadě míst vyráběly různé typy těchto hydraulických pojiv. Bohužel se dodnes nedochovalo příliš mnoho informací o tehdejších surovinách i technologickém postupu jejich zpracování. Stejně tak nejsou zcela přesně známy a popsány mnohé specifické vlastnosti a fázové složení vypáleného materiálu. Z těchto důvodů se tématem přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu zabývala předkládaná studie.

Cílem této disertační práce bylo studovat různé typy vápenických surovin (vápenců obsahujících nekarbonátové příměsi) a vlastnosti z nich experimentálně vypálených hydraulických pojiv. Konkrétně pak objasnit spojitost mezi mineralogickým a chemickým složením primární suroviny (především obsahem a distribucí příměsí) na vznik a vývoj nových fází během výpalu; stejně tak i zhodnotit vliv podmínek (nejvyšší dosažené teploty a doby pálení suroviny) na fázové složení vzniklého pojiva.

Studie vycházela z faktu, že dosavadní výzkumy se zabývaly pouze chemickým složením výchozích surovin a jeho vlivem na parametry vypáleného materiálu. Tyto vztahy byly již dříve dobře popsány pro portlandský cement, méně však pro další formy hydraulických pojiv. Práce se proto zabývala detailním mineralogickým, petrografickým a chemickým rozbořem výchozích hornin a studiím v nich zastoupených nekarbonátových složek. Dále pak technologickými faktory ovlivňujícími vznik nových fází ve vypáleném materiálu. Značný důraz byl kladen na detailní fázovou analýzu v experimentálních pojivech. Pro praktické ověření využitelnosti pak byly z vybraných vzorků připraveny experimentální maltové směsi, na nichž proběhly fyzikálně-mechanické zkoušky.

Celkově bylo studováno 33 vzorků vápenců z 12 různých lokalit. Pocházely z vytipovaných míst Českého masivu i karpatské předhlubně, kde v minulosti probíhala těžba a zpracovávání surovin na hydraulické vápno nebo přírodní cement. Do této studie byly zařazeny i vzorky z aktivně těžných lomů, jejichž vlastnosti a složení přibližně odpovídalo ekvivalentním horninám z historických lokalit.

Ke studiu vzorků byla použita celá řada analytických metod. Mineralogický a petrografický výzkum hornin byl proveden pomocí optické mikroskopie, katodové luminiscence a skenovací elektronové mikroskopie. K získání chemického složení posloužily silikátové analýzy. Proběhlo loužení vzorků v kyselinách a jejich analýza pomocí práškové RTG difrakce. Vypálený materiál byl detailně studován práškovou RTG analýzou a skenovací elektronovou mikroskopií. Z vybraných vzorků experimentálně vypálených i komerčně vyráběných pojiv pak byly připraveny maltové směsi a zkušební trávce, na nichž byla vždy po 7, 28, 90 a 182 dnech měřena pevnost v prostém tlaku a v tahu za ohybu i další vlastnosti.

Převážnou část studovaných vzorků představovaly méně čisté typy vápenců se značným zastoupením jemnozrnného mikritu. Převládajícím karbonátovým minerálem byl kalcit, méně často se pak vyskytoval dolomit. Podíl nekarbonátové příměsi se ve vzorcích pohyboval od 4,53 do 34,14 hm. %. Nejčastěji byl tvořen křemenem (a dalšími formami  $\text{SiO}_2$ ) a jílovými minerály (illitem, kaolinitem a chloritem). Méně se ve vzorcích vyskytovaly živce (sodné i draselné), apatit, pyrit, Fe-oxihydroxidy (hematit) a další minerály. Chemické složení studovaných vzorků bylo proto značně variabilní, odpovídalo jak slabě hydraulickým surovinám, tak i velmi silně hydraulickým materiálům. Ve vypálených vzorcích dominovalo volné vápno a vápenaté křemičitany (larnit a wollastonit). Méně byly zastoupeny další novotvořené fáze (portlandit, gehlenit či brownmillerit) a reliktů původních minerálů (např. křemene a  $\text{SiO}_2$ ). Nejvyšší pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu pak dosahovaly

maltové trámce, na jejichž přípravu bylo použito pojivo z vypáleného dvorecko-prokopského vápence HPV/I/3 (při 1000°C, 1100°C i 1200°C). Tento materiál tak představoval silně hydraulickou surovinu. Hodnot pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu odpovídajícím středně hydraulickým materiálům, dosahovaly malty připravené z vypálených vzorků HPV/IV/1 a HPV/V/1 (při 1100°C a 1200°C). Celkově nejnižší mechanická pevnost zkušebních trámců byla naměřena u vzorků HV/XI/2 a komerčně vyráběných pojiv NHL 3.5 a NHL 5.

Dosažené výsledky vedly k detailnímu zdokumentování a zanalyzování vlastností a charakteru studovaných vápenických surovin i experimentálně vypáleného materiálu. Potvrdilo se, že nekarbonátová příměs v surovině a její distribuce měla společně s teplotou i dobou výpalu přímý a zásadní vliv na vlastnosti a fázové složení vypáleného produktu. V závislosti na těchto proměnných docházelo k ovlivnění chemických reakcí, které vedly ke vzniku nových fází i zachování minerálních reliktnů. Studie taktéž potvrdila vzájemnou provázanost jednotlivých procesů i úskalí zpracování značně variabilních přírodních materiálů.

## SUMMARY

Natural hydraulic lime and natural cement have been used in the building industry for centuries. These inorganic hydraulic binders are called “traditional” or “alternative” because they can, in some cases, substitute modern Portland cement. The recent increased interest in these binders is due not only to their use in restoration practices, but also because their production and use is less energetically demanding than in modern cements.

Historically, many types of hydraulic binders were produced in the regions of Bohemia and Moravia. However, much information has been lost about their manufacturing process, which raw materials were used, and we are uncertain of the exact character and properties of the burned material.

To date, studies have only addressed the impact of the chemical composition of raw material on the parameters of the burned material – all this is well known for Portland cement, much less for other types of hydraulic binders.

The aim of this dissertation was to study the various types of raw materials (limestone containing non-carbon admixtures) and to understand the characteristics of their respective hydraulic lime and natural cement. This was done by analyzing the impact of conditions (highest achieved burning temperature and time of burning) and the mineral and chemical composition of the primary raw materials on the formation of new phase compositions.

Therefore, this study used detailed mineralogical, petrographic and chemical analyses, putting special emphasis on detailed phase composition analysis in the experimentally generated binders and understanding the effect of technological factors thereon. Furthermore, mechanical tests were done on mortar moulds of the experimentally created binder.

In total, 33 samples of limestone were taken from 12 locations in the Czech Republic both from active quarries and from sites where there had been quarrying and processing of raw material for hydraulic lime or natural cement production in the past.

An array of analytical methods was used. Mineralogical and petrographic analyses were done using optical microscopy, cathodoluminescence and SEM/EDS. Silicate analysis was used to investigate chemical composition and non-carbonate admixtures were investigated by leaching and X-ray powder diffraction. The burned material was studied in detail by X-ray diffraction and SEM/EDS. Lastly, a mortar mould was created from selected burned or commercially available binder specimens. These were tested after 7, 28, 90 and 182 for flexural and compressive strength.

The majority of the specimens were impure, micritic limestone types. The most frequent carbonate mineral was calcite, less frequent was dolomite. The proportion of non-carbonate admixtures was between 4.53 to 34.14 percent mass, with the most frequent admixture being quartz (and other forms of  $\text{SiO}_2$ ) and clay minerals (illite, kaolinite and chlorite). Accessory minerals were feldspar grains (sodium and potassium), apatite, pyrite, hematite and other minerals. The chemical composition of samples was therefore variable in both feebly hydraulic and eminently hydraulic materials. In burned samples, free lime and calcium silicates (larnite and wollastonite) dominated. Less frequent were other new-formed phases (portlandite, gehlenite and brownmillerite) and mineral relicts (e.g.: quartz and  $\text{SiO}_2$ ). Mortar moulds created from burned Dvorce-Prokop lm. was strongly hydraulic and had the highest flexural and compressive strength. Samples processed from burned Radotín and Přídolí lm. were mostly moderately hydraulic. The lowest mechanical strength was typical for mortar molds processed from burned Kurovice lm. and of commercial binders NHL 3.5 and NHL 5.

This study has created a library of the properties of raw and burned limestone. It has been confirmed that the type and distribution of non-carbonate admixtures in the raw materials, together with the temperature and burning time, have a significant and direct effect on the properties and phase

composition of the burned product. These variables in turn affected the chemical reactions that lead to the generation of new phase compositions and to the continuing presence of mineral relicts. The study also confirmed the interconnectedness of individual processes, but also the problematics of working with materials with variable composition.

## OBSAH

1. ÚVOD	1
1.1 Úvod do problematiky stavebních pojiv	1
1.2. Cíle práce	2
2. STAVEBNÍ POJIVA	3
2.1. Historický vývoj výroby a využití stavebních pojiv	3
2.2. Historie využívání stavebních pojiv v českých zemích	6
2.3. Základní charakteristika stavebních pojiv	8
2.4. Suroviny pro výrobu stavebních pojiv	9
2.4.1. Karbonátové složky surovin	10
2.4.2. Nekarbonátové složky surovin	10
2.4.3. Klasifikace karbonátových hornin	11
2.4.4. Technologická klasifikace karbonátových surovin	12
2.4.5. Sekundární suroviny pro výrobu stavebních pojiv	12
2.4.6. Kvalitativní hodnocení vlastností surovin pro výrobu stavebních pojiv	13
2.4.7. Kvalitativní hodnocení vlastností hydraulického vápna a přírodního cementu	16
2.5. Základní typy hydraulických stavebních pojiv	17
2.5.1. Přírodní hydraulické vápno	17
2.5.2. Umělé hydraulické vápno	19
2.5.3. Přírodní cement	19
2.5.4. Umělé cementy	21
2.6. Zařízení pro výrobu stavebních pojiv	23
2.6.1. Úvod	23
2.6.2. Jednoduchá zemní zařízení na výrobu vápna	23
2.6.3. Kruhové pece	24
2.6.4. Šachtové pece	25
2.6.5. Rotační pece	26
2.7. Procesy probíhající při výrobě, zpracování a aplikaci přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu	26
2.7.1. Procesy probíhající při výpalu přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu	26
2.7.2. Proces hašení přírodního hydraulického vápna	28
2.7.3. Tuhnutí a tvrdnutí přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu	29
2.7.4. Vliv tuhnutí a tvrdnutí na mechanické vlastnosti	29
3. GEOLOGIE A VÝBĚR MATERIÁLU NA EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUM	31
3.1. Stručný přehled geologického vývoje území České republiky	31
3.2. Výskyt ložisek karbonátových hornin na území Českého masivu a Západních Karpat	32
3.3. Kritéria výběru lokalit a vzorků pro experimentální výzkum	35
3.4. Přehled studovaných lokalit	38
3.4.1. Branické skály	38
3.4.2. Kosoř-Hvízd'alka	40
3.4.3. Radotín-Špička	41
3.4.4. Černá rokle	43
3.4.5. Velká Chuchle (Čulíkův lom)	44
3.4.6. Požár III	46
3.4.7. Mušlovka	47
3.4.8. Ortocerový lom	48

3.4.9. Barrandovské skály	49
3.4.10. Uherčice	51
3.4.11. Kurovice	52
3.4.12. Úpohlavy	54
4. METODIKA A ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ	57
4.1. Metody studia vlastností suroviny	57
4.1.1. Makroskopický popis suroviny	57
4.1.2. Studium suroviny pomocí optické mikroskopie	57
4.1.3. Studium suroviny pomocí optické mikroskopie s katodovou luminiscencí	57
4.1.4. Studium suroviny pomocí skenovací elektronové mikroskopie	58
4.1.5. Chemické složení vzorků surovin	59
4.1.6. Normativní výpočty	59
4.1.7. Prášková RTG difrakce	60
4.1.7.1. Principy metody	60
4.1.7.2. Příprava vzorků	60
4.1.7.3. Podmínky měření	61
4.2. Experimentální výpaly	61
4.2.1. Maloobjemové experimentální výpaly	61
4.2.2. Velkoobjemové experimentální výpaly	62
4.3. Vlastnosti vypáleného materiálu	63
4.3.1. Fázové složení vypáleného materiálu	63
4.3.2. Studium mechanických vlastností experimentálně vyrobených hydraulických pojiv	63
4.3.2.1. Základní cíle a principy	63
4.3.2.2. Výběr vzorků	64
4.3.3. Zpracování vzorků experimentálně vypálených pojiv	65
4.3.4. Stanovení konzistence a rychlosti tuhnutí a tvrdnutí	65
4.3.5. Stanovení mechanických vlastností	66
4.3.5.1. Příprava vzorků zkušebních maltových těles	66
4.3.6. Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v prostém tlaku	69
5. VÝSLEDKY	71
5.1. Charakteristika a vlastnosti studovaných vápenických surovin	71
5.1.1. Kopaninské vápence	71
5.1.1.1. Makroskopický charakter	71
5.1.1.2. Mineralogické složení suroviny	71
5.1.1.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny	73
5.1.1.4. Hydraulické vlastnosti surovin	73
5.1.2. Přídolské vápence a vápnitá břidlice	74
5.1.2.1. Makroskopický charakter	74
5.1.2.2. Mineralogické složení suroviny	75
5.1.2.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny	75
5.1.2.4. Hydraulické vlastnosti surovin	77
5.1.3. Radotínské vápence a vápnitá břidlice	77
5.1.3.1. Makroskopický charakter	77
5.1.3.2. Mineralogické složení suroviny	78
5.1.3.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny	80
5.1.3.4. Hydraulické vlastnosti surovin	80
5.1.4. Kotýské vápence	81
5.1.4.1. Makroskopický charakter	81

5.1.4.2. Mineralogické složení suroviny	81
5.1.4.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny	82
5.1.4.4. Hydraulické vlastnosti surovin	84
5.1.5. Kosořské vápence	84
5.1.5.1. Makroskopický charakter	84
5.1.5.2. Mineralogické složení suroviny	85
5.1.5.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny	87
5.1.5.4. Hydraulické vlastnosti surovin	87
5.1.6. Řeporyjské vápence	88
5.1.6.1. Makroskopický charakter	88
5.1.6.2. Mineralogické složení suroviny	88
5.1.6.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny	90
5.1.6.4. Hydraulické vlastnosti surovin	91
5.1.7. Dvorecko-prokopské vápence	91
5.1.7.1. Makroskopický charakter	91
5.1.7.2. Mineralogické složení suroviny	91
5.1.7.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny	95
5.1.7.4. Hydraulické vlastnosti surovin	97
5.1.8. Zlíčovské vápence	98
5.1.8.1. Makroskopický charakter	98
5.1.8.2. Mineralogické složení suroviny	99
5.1.8.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny	101
5.1.8.4. Hydraulické vlastnosti surovin	101
5.1.9. Uherčický krystalický vápenec	102
5.1.9.1. Makroskopický charakter	102
5.1.9.2. Mineralogické složení suroviny	102
5.1.9.3. Hydraulické vlastnosti surovin	104
5.1.10. Kurovické vápence	104
5.1.10.1. Makroskopický charakter	104
5.1.10.2. Mineralogické složení suroviny	105
5.1.10.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny	107
5.1.10.4. Hydraulické vlastnosti surovin	108
5.1.11. Úpohlavské vápence	108
5.1.11.1. Makroskopický charakter	108
5.1.11.2. Mineralogické složení suroviny	108
5.1.11.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny	111
5.1.11.4. Hydraulické vlastnosti surovin	111
5.2. Fázové složení a vlastnosti vypáleného materiálu	112
5.2.1. Volné vápno a portlandit	112
5.2.2. Larnit a wollastonit	115
5.2.3. Gehlenit a brownmillerit	116
5.2.4. Relikty křemene a dalších forem SiO <sub>2</sub>	119
5.2.5. Relikty kalcitu	121
5.2.6. Ostatní minerální relikty	122
5.2.7. Vedlejší a akcesorické fáze	123
5.2.8. Fázové složení hydratovaného materiálu	125
5.3. Vlastnosti experimentálně vypálených pojiv a z nich vyrobených maltových směsí	126
5.3.1. Pevnost v prostém tlaku	126
5.3.2. Pevnost v tahu za ohybu	127
5.3.3. Rychlost a doba tuhnutí zkušebních maltových směsí	129

5.3.4. Hmotnost zkušebních maltových trámců	130
6. DISKUSE	131
6.1. Složení vápenických surovin pro výpal přírodního hydraulického vápna	131
6.1.1. Mineralogické složení surovin	131
6.1.2. Normativní složení a metody jeho výpočtu	132
6.1.2.1. Obecně	132
6.1.2.2. Normativní složení studovaných vápenických surovin	132
6.1.2.3. Rozdělení studovaných vápenických surovin dle jejich normativního složení	133
6.1.2.4. Srovnání vápenických surovin z historických a v současnosti těžných lomů	134
6.1.2.5. Srovnání metod výpočtu normativního složení	135
6.1.3. Souvislost hydraulicity odvozené z chemického rozboru s mineralogickým složením	136
6.1.4. Porovnání petrografických a technologických klasifikací vápenických surovin	140
6.2. Fázové složení vypáleného materiálu	142
6.2.1. Obecné zásady	142
6.2.2. Tvorba nových fází a zachování minerálních reliktnů	142
6.2.3. Význam charakteru distribuce nekarbonátových složek na vznik nových fází	144
6.3. Vliv podmínek výpalu na tvorbu nových fází a zachování minerálních reliktnů	146
6.3.1. Obecně	146
6.3.2. Vliv teploty výpalu	146
6.3.3. Vliv doby trvání výpalu	147
6.4. Mechanické vlastnosti experimentálních maltových směsí	148
6.4.1. Význam zkoušení mechanických vlastností při hodnocení vápenických surovin	148
6.4.2. Vývoj mechanických vlastností maltových vzorků v čase	148
6.4.3. Vliv vlastností suroviny a teploty výpalu na vývoj mechanických vlastností	149
6.4.4. Hodnocení a využitelnost studovaných pojiv na základě jejich mechanických vlastností	151
6.4.5. Spotřeba vody při rozmíchávání maltové směsi, rychlost a doba tuhnutí a hmotnost maltových trámců	156
6.5. Problematika hodnocení vápenických surovin pro výrobu přírodního hydraulického vápna/přírodního cementu a metodického postupu při zpracování vzorků	157
6.5.1. Obecně	157
6.5.2. Hodnocení hydraulicity vápenických surovin	157
6.5.3. Metodika hodnocení surovin	158
6.6. Alternativní hydraulická pojiva v současnosti a ekologické aspekty jejich využívání	160
6.7. Nové otázky a možnosti směřování dalšího výzkumu	162
7. ZÁVĚR	163
8. LITERATURA	165



## SEZNAM PŘÍLOH

### **Příloha I – Přehled studovaných vzorků**

Tab. 1p. Souhrnná tabulka vzorků studovaných vápenců s použitým označením vzorku, lokalitou odběru a typem vápence.

Tab. 2p. Tabulka vzorků vápenických surovin použitých při velkoobjemových experimentálních výpalech.

### **Příloha II – Snímky kompozičního semi-kvantitativního prvkového mapování vzorků vápenických surovin**

### **Příloha III – Výsledky stanovení nerozpustného zbytku studovaných vápenických surovin**

Tab. 3p. Výsledky stanovení nerozpustného zbytku studovaných vápenických surovin pomocí loužení v kyselině chlorovodíkové (HCl) a kyselině octové (CH<sub>3</sub>COOH). Pro vzorky přídolských a radotínských vápenců nebyly při výpočtu průměrné hodnoty (značené \*) zohledněny hodnoty vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2.

RTG difrakční záznamy vzorků vápenických surovin získaných pomocí loužení v kyselině chlorovodíkové (HCl) a kyselině octové (CH<sub>3</sub>COOH).

### **Příloha IV – Chemické a hydraulické vlastnosti vzorků**

Tab. 4p. Výsledky silikátové analýzy jednotlivých vzorků studovaných vápenických surovin (hodnoty v hm. %). Pro vzorky přídolských a radotínských vápenců nebyly při výpočtu průměrné hodnoty (značené \*) zohledněny výsledky silikátových analýz vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2.

Tab. 5p. Výpočet obsahu Ca, Mg, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, normativního kalcitu, normativního dolomitu a teoretického nerozpustného zbytku (rezidua po loužení) podle Miche et al. (2013) (hodnoty v %). Pro vzorky přídolských a radotínských vápenců nebyly při výpočtu průměrné hodnoty (značené \*) zohledněny hodnoty vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2.

Tab. 6p. Normativní mineralogické složení vzorků vypočítané z přepočtu silikátové analýzy pomocí algoritmu MINLITH (hodnoty v %). Pro vzorky přídolských a radotínských vápenců nebyly při výpočtu průměrné hodnoty (značené \*) zohledněny hodnoty vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2.

Tab. 7p. Normativní mineralogické složení vzorků vypočítané z přepočtu silikátové analýzy pomocí algoritmu SEDMIN (hodnoty v %). Pro vzorky přídolských a radotínských vápenců nebyly při výpočtu průměrné hodnoty (značené \*) zohledněny hodnoty vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2.

Tab. 8p. Tabulka hodnot vypočteného hydraulického (HI), cementačního (CI) a Vicatova indexu (VI) a modulu sycení vápnem (C<sub>s</sub>) pro jednotlivé vzorky studovaných vápenických surovin. Pro vzorky přídolských a radotínských vápenců nebyly při výpočtu průměrné hodnoty (značené \*) zohledněny hodnoty vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2.

Tab. 9p. Chemické složení hlavních fází ve vypáleném materiálu (páleného po dobu 3 nebo 6 hodin při 1200°C) analyzovaných spektrometrem EDS (SEM/EDS) (hodnoty v hm. %).

## **Příloha V – Experimentální výpal**

RTG difrakční záznamy vzorků vypáleného materiálu:

Výpal 3 hodiny (teploty 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C a 1200°C), vzorky HPV/I/1, HPV/I/2, HPV/I/3 a HPV/I/4.

Výpal 6 hodin (teploty 900°C, 1000°C, 1100°C a 1200°C), vzorky HPV/I/1, HPV/I/2, HPV/I/3, HPV/I/4, HPV/II/1, HPV/II/2, HPV/II/3, HPV/II/4, HPV/II/5, HPV/III/1, HPV/III/2, HPV/III/3, HPV/III/4, HPV/IV/1, HPV/IV/2, HPV/V/1, HPV/V/2, HPV/V/3, HPV/VI/1, HPV/VI/2, HPV/VI/3, HPV/VI/4, HPV/VI/5, HPV/VI/6, HPV/VII/1, HPV/VIII/1, HPV/IX/1, HV/X/1, HV/XI/1, HV/XI/2, HV/XII/1, HV/XII/2 a HV/XII/3.

Výpal 12 hodin (teploty 900°C, 1000°C, 1100°C a 1200°C), vzorky HPV/I/1, HPV/I/2, HPV/I/3, HPV/I/4, HV/XI/1 a HV/XI/2.

Vzorky z velkoobjemových výpalů (teploty 1000°C, 1100°C a 1200°C), vzorky HPV/I/3, HPV/IV/1, HPV/V/1 a HV/XI/2.

Vzorky z velkoobjemových výpalů (teploty 1000°C, 1100°C a 1200°C), vzorky HPV/I/3, HPV/IV/1, HPV/V/1 a HV/XI/2 hydratované v laboratorních podmínkách po dobu 50 dní.

## **Příloha VI – Snímky kompozičního semi-kvantitativního prvkového mapování vypáleného materiálu**

### **Příloha VII – Výsledky testování zkušebních maltových trámců**

Tab. 10p. Obsah vody při rozmíchání směsi na zkušební maltové trámce v jedné várce, průměrný obsah vody na 1 trámec v dané várce a průměrný obsah vody na 1 trámec ve všech várkách (hodnoty v ml.).

Tab. 11p. Hmotnost zkušebních trámců po 7, 28, 90 a 182 dnech zrání, naměřené po jednom dni od odebrání z klimatické komory (hodnoty v gramech).

Tab. 12p. Naměřené hodnoty pevnosti v prostém tlaku maltových trámců po 7, 28, 90 a 182 dnech zrání (hodnoty v MPa).

Tab. 13p. Naměřené hodnoty pevnosti v tahu za ohybu maltových trámců po 7, 28, 90 a 182 dnech zrání (hodnoty v MPa).

Tab. 14p. Doba tuhnutí experimentálních maltových směsí podle měření na Vicatově přístroji (hodnoty uvedeny v hodinách).

## SEZNAM OBRÁZKŮ V TEXTOVÉ ČÁSTI

Obr. 2.1. Vývoj využívání jednotlivých typů stavebních poživ v Evropě a jejich význam pro tehdejší společnost (upraveno podle: Furlan a Bissegger 1975).

Obr. 2.2. Dobový obrázek homole vzniklé po těžbě vápence v údolí Dalejského potoka v Praze (Kovanda et al. 2001).

Obr. 2.3. Rankin-Wrightův diagram vyjadřující složení výchozích surovin, hlavních typů stavebních poživ a jejich korekčních příměsí v systému  $\text{CaO} + \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (upraveno podle: Hlaváč 1981).

Obr. 2.4. Schéma kruhové pece: A – vstup do komory, B – manipulační otvor, C – vypalovací komora, D – zásuvky, E – kouřový odtah, F – kouřový kanál, G – sypáky (vhozy paliva), H – zvonová uzavírka (zvon), I – uzávěr kouřového odtahu, J – kouřovod, K – komín (upraveno podle: Cihlářství, historie a technologie výroby cihel 2016).

Obr. 2.5. Schéma šachtové pece s vnějším topením: A – vstup suroviny, B – odsávání spalín, C – topeniště, vstup paliva, D – nasávání vzduchu, E – výstup vypálené suroviny (upraveno podle: Cihlářství, historie a technologie výroby cihel 2016).

Obr. 2.6. Diagram fázových změn probíhajících při výpalu suroviny obsahující nekarbonátové příměsí (Al–Si–Fe minerály) se zastoupením jednotlivých složek v daných teplotních intervalech (upraveno podle Edisona 2007).

Obr. 3.1. Zjednodušená geologická mapa území Českého masivu s vyznačením jednotlivých stavebních jednotek (upraveno podle Matte et al. 1989 a Kachlíka 2003).

Obr. 3.2. Přehledová mapa území Českého masivu a Západních Karpat zasahujících na území České republiky s vyznačenými základními geologickými jednotkami a hlavními oblastmi výskytu ložiskově významných akumulací karbonátových hornin (upraveno podle: Starý et al. 2014).

Obr. 3.3. Poloha jednotlivých ovzorkovaných lokalit v Českém masivu a karpatské předhlubni s detailní mapkou umístění ložisek v pražské pánvi (upraveno podle Koptíkové et al. 2010b).

Obr. 3.4. Litostratigrafický profil pražské pánve v období svrchní silur – střední devon s vyznačenou stratigrafickou polohou jednotlivých odebraných vzorků (upraveno podle Chlupáče et al. 2002).

Obr. 3.5. Zjednodušená geologická mapa Branických skal a jejich blízkého okolí s vyznačenými místy odběru vzorků studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

Obr. 3.6. Pohled na jižní část výchozů v lomech Branické skály s výraznými polohami lavicovitých dvorecko-prokopských vápenců a s vyznačenými polohami vrstev, z nichž byly odebrány vzorky HPV/I/1, HPV/I/2 a HPV/I/3.

Obr. 3.7. Čelní pohled na hlavní lomovou stěnu Branických skal od západu, s výrazně patrnými polohami ukloněných lavic dvorecko-prokopských vápenců a vyznačenými polohami, v nichž proběhl odběr vzorků HPV/I/2, HPV/I/3 a HPV/I/4.

Obr. 3.8. Zjednodušená geologická mapa ložisek Kosoř-Hvízďalka a Radotín-Špička s vyznačenými místy odběru vzorků studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–41, 2009 a ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

Obr. 3.9. Ukloněné vrstvy hlíznatých dvorecko-prokopských vápenců s vyznačenými místy odběru vzorků HPV/II/1 a HPV/II/2.

Obr. 3.10. Rozhraní hlíznatých dvorecko-prokopských vápenců s nadložními deskovitými až lavicovitými zlíčovskými vápenci. Vyznačena je i poloha místa odběru vzorku HPV/II/3.

Obr. 3.11. Pohled na severovýchodní stěnu lomu s odkryvy sliveneckých, řeporyjských a dvorecko-prokopských vápenců. Vyznačeno je místo odběru vzorků řeporyjských vápenců (HPV/III/2) u paty lomové stěny.

Obr. 3.12. Laterální přechody mezi řeporyjskými a nadložními dvorecko-prokopskými vápenci a jejich opad pod lomovou stěnou v severozápadní části ložiska. Vyznačeno je místo odběru vzorků řeporyjských (HPV/III/3) a dvorecko-prokopských vápenců (HPV/III/4).

Obr. 3.13. Zjednodušená geologická mapa Černé rokly a blízkého okolí s vyznačenými místy odběru vzorků studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

Obr. 3.14. Celkový pohled na skalní defilé opuštěné lomové stěny historických lomů na levém břehu Šachetského potoka v Černé rokli. Schematicky je vyznačeno rozhraní mezi podložními radotínskými vápenci a nadložními dvorecko-prokopskými vápenci. U paty stěny jsou dobře patrné mocné polohy sutí (odpadu po těžbě) (Foto R. Příkryl).

Obr. 3.15. Detail části profilu lochkovského souvrství s deskovitými polohami radotínských vápenců, z nichž byl odebrán vzorek HPV/IV/1 a střípkovitě se rozpadající břidličnaté proplástky, ve kterých byl odebrán vzorek HPV/IV/2 (Foto R. Příkryl).

Obr. 3.16. Zjednodušená geologická mapa lomů ve Velké Chuchli a blízkého okolí s vyznačenými místy odběru vzorků studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

Obr. 3.17. Pohled na stěnu Čulíkova lomu ve Velké Chuchli. Schematicky je vyznačena poloha odběru vzorků proběhla z hlavní lomové stěny (HPV/V/1 a HPV/V/2) a místo odběru vzorku HPV/V/3 v sutí u paty odkryvu (Foto. R. Příkryl).

Obr. 3.18. Detail části profilu v hlavní lomové stěně Čulíkova lomu s deskovitými polohami předolských vápenců, ve kterých byl odebrán vzorek HPV/V/1, a rozpadavými polohami vápnitých břidlic, z nichž pocházel vzorek HPV/V/2 (Foto. R. Příkryl).

Obr. 3.19. Zjednodušená geologická mapa lomů Požár III a Mušlovka s přilehlým okolím a vyznačenými místy odběru vzorků studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12-42, 2009).

Obr. 3.20. Sled šedivých deskovitých zlíchovských vápenců v hlavní lomové stěně v jižní části ložiska. Vyznačeno je místo odběru vzorků HPV/VI/1 a HPV/VI/2.

Obr. 3.21. Polohy radotínských vápenců lochkovského souvrství ve výchozech v severovýchodní části lomu Požár III. Vyznačeno je místo odběru vzorku HPV/VI/5.

Obr. 3.22. Báze odkryvů lavicovitých bioklastických kopaninských vápenců v lomu Mušlovka s vyznačeným místem odběru vzorku HPV/VII/1.

Obr. 3.23. Zjednodušená geologická mapa Ortocerového lomu a jeho blízkého okolí s vyznačeným místem odběru studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

Obr. 3.24. Vrstevnatá poloha kopaninských vápenců odkrytá v Ortocerovém lomu, ze které byl odebrán vzorek HPV/VIII/1.

Obr. 3.25. Zjednodušená geologická mapa Barrandovských skal a jejich blízkého okolí s vyznačeným místem odběru studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

Obr. 3.26. Pohled na jižní část Barrandovských skal s polohami tmavě zbarvených deskovitých kosořských vápenců zachovaných v ukloněných vrstvách, mezi nimiž jsou přítomny tenké proplástky vápnitých břidlic. Na obrázku je schematicky naznačen průběh vrstvy, ze které byl odebrán vzorek HPV/IX/1.

Obr. 3.27. Zjednodušená geologická mapa lokality Uherčice a blízkého okolí s vyznačeným místem odběru studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 33–21, 2009).

Obr. 3.28. Současný stav uherčického lomu.

Obr. 3.29. Zjednodušená geologická mapa lokality Kurovice a blízkého okolí s vyznačenými místy odběru studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 25–31, 2009).

Obr. 3.30. Současný stav ložiska Kurovice po rekultivaci. Pohled na severozápadní stěnu lomu.

Obr. 3.31. Materiál z výkopové rýhy, z něhož byly vybrány vzorky HV/XI/1 a HV/XI/2.

Obr. 3.32. Zjednodušená geologická mapa lokality Úpohlavy a blízkého okolí s vyznačenými místy odběru studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 02–43, 2009).

Obr. 3.33. Pohled na jihozápadní stěnu ložiska Úpohlavy (lom IV) od jihovýchodu s vyznačeným průběhem jednotlivých vrstev, kde byly odebrány vzorky HV/XII/1, HV/XII/2 a HV/XII/3.

Obr. 3.34. Detail jihozápadní stěny ložiska Úpohlavy (lom IV) (pohled od severovýchodu) s vyznačeným průběhem jednotlivých vrstev, kde byly odebrány vzorky HV/XII/1, HV/XII/2 a HV/XII/3.

Obr. 4.1. Loužení vzorků v roztoku HCl.

Obr. 4.2. Sušení nerozpustných zbytků po loužení.

Obr. 4.3. Surovina v platinových nosičích před experimentálním výpalem.

- Obr. 4.4. Pec se vzorky během experimentálního výpalu při teplotě 1200°C.
- Obr. 4.5. Plnění pece před výpalem (vlevo) a pohled na naplněnou pec před začátkem výpalu (vpravo). Vypalované vzorky byly umístěny do šamotových trubek.
- Obr. 4.6. Vzorek vypáleného materiálu umístěný v bubnu tyčového mlýnu.
- Obr. 4.7. Celkový pohled na zařízení tyčového mlýnu v průběhu drcení.
- Obr. 4.8. Ručně ovládaný Vicatův přístroj společnosti Controls Group Company, model 63-L0028/1.
- Obr. 4.9. Kumulativní a frekvenční zrnitostní křivka standardního vzorku křemenného písku.
- Obr. 4.10. Laboratorní míchačka Matest E094 použitá na přípravu maltových směsí.
- Obr. 4.11. Standardizovaná ocelová forma na přípravu zkušebních maltových trámců.
- Obr. 4.12. Plnění rozmíchané maltové směsi do ocelové formy.
- Obr. 4.13. Vibrační zařízení Matest E130.
- Obr. 4.14. Forma naplněná maltovou směsí.
- Obr. 4.15. Klimatická komora se zrajícími maltovými trámcí.
- Obr. 4.16. Detailní pohled na zkušební maltové trámce.
- Obr. 4.17. Zjednodušené schéma principu zkoušení pevnosti v tahu za ohybu a v prostém tlaku.
- Obr. 4.18. Měření pevnosti v tahu za ohybu maltového trámce na zařízení Maters Servo-plus Evolution Dual Range 250/15kN (vlevo začátek měření, vpravo zkušební těleso s makroskopicky viditelným porušením po dosažení maximální síly potřebné k jeho porušení).
- Obr. 5.1. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných kopaninských vápenců. A. vzorek HPV/II/5; B. vzorek HPV/VII/1; C. vzorek HPV/VIII/1.
- Obr. 5.2. Mikroskopický charakter studovaných kopaninských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F).
- Obr. 5.3. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu sycení vápnem ( $C_s$ ) studovaných vzorků kopaninských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).
- Obr. 5.4. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných přídolských vápenců a vápnité břidlice. A. vzorek HPV/V/1; B. vzorek HPV/V/2; C. vzorek HPV/V/3.
- Obr. 5.5. Mikroskopický charakter studovaných přídolských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F).
- Obr. 5.6. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu sycení vápnem ( $C_s$ ) studovaných vzorků přídolských vápenců a vápnité břidlice s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).
- Obr. 5.7. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných radotínských vápenců a vápnité břidlice. A. vzorek HPV/IV/1; B. vzorek HPV/IV/2; C. vzorek HPV/VI/5.
- Obr. 5.8. Mikroskopický charakter studovaných radotínských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F).
- Obr. 5.9. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu sycení vápnem ( $C_s$ ) pro jednotlivé vzorky radotínských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).
- Obr. 5.10. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných kotýských vápenců. A. vzorek HPV/II/4; B. vzorek HPV/VI/6.
- Obr. 5.11. Mikroskopický charakter studovaných kotýských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F).

Obr. 5.12. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu syčení vápnem ( $C_s$ ) pro jednotlivé vzorky kotýských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

Obr. 5.13. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných kosořských vápenců. A. vzorek HPV/III/1; B. vzorek HPV/IX/1.

Obr. 5.14. Mikroskopický charakter studovaných kosořských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F).

Obr. 5.15. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu syčení vápnem ( $C_s$ ) ve studovaných vzorcích kosořských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

Obr. 5.16. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných řeporyjských vápenců. A. vzorek HPV/III/2; B. vzorek HPV/III/3; C. vzorek HPV/VI/3; D. vzorek HPV/VI/4.

Obr. 5.17. Mikroskopický charakter studovaných řeporyjských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F).

Obr. 5.18. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu syčení vápnem ( $C_s$ ) pro jednotlivé vzorky řeporyjských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

Obr. 5.19. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných dvorecko-prokopských vápenců. A. vzorek HPV/I/1; B. vzorek HPV/I/2; C. vzorek HPV/I/3; D. vzorek HPV/I/4; E. vzorek HPV/II/1; F. vzorek HPV/II/2; G. vzorek HPV/III/4.

Obr. 5.20. Mikroskopický charakter studovaných dvorecko-prokopských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F).

Obr. 5.21. Plošná distribuce vybraných prvků (Ca, Mg, Si, Al a K) ve vzorcích dvorecko-prokopských vápenců HPV/I/1, HPV/I/2, HV/I/3 a HPV/I/4a stanovená pomocí kompozičního prvkového mapování SEM/EDS.

Obr. 5.22. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI) a cementačního indexu (CI) pro jednotlivé vzorky dvorecko-prokopských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

Obr. 5.23. Grafické znázornění hodnot Vicatova indexu (VI) a modulu syčení vápnem ( $C_s$ ) pro jednotlivé vzorky dvorecko-prokopských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

Obr. 5.24. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných zlíčovských vápenců. A. vzorek HPV/II/3; B. vzorek HPV/VI/1; C. vzorek HPV/VI/2.

Obr. 5.25. Mikroskopický charakter studovaných zlíčovských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F).

Obr. 5.26. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu syčení vápnem ( $C_s$ ) studovaných vzorků zlíčovských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

Obr. 5.27. Snímek dokumentující makroskopický vzhled studovaného uherčického vápence. A. vzorek HV/X/1.

Obr. 5.28. Mikroskopický charakter studovaného uherčického vápence dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F).

Obr. 5.29. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných kurovických vápenců. A. vzorek HV/XI/1; B. vzorek HV/XI/2.

Obr. 5.30. Mikroskopický charakter studovaných kurovických vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F).

- Obr. 5.31. Distribuce prvků (Ca, Mg, Si a Al) ve vzorcích kurovických vápenců HV/XI/1 a HV/XI/2.
- Obr. 5.32. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu syčení vápnem ( $C_s$ ) ve studovaných vzorcích kurovických vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).
- Obr. 5.33. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných úpohlavských vápenců. A. vzorek HV/XII/1; B. vzorek HV/XII/2; C. vzorek HV/XII/3.
- Obr. 5.34. Mikroskopický charakter studovaných úpohlavských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F).
- Obr. 5.35. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu syčení vápnem ( $C_s$ ) studovaných vzorků úpohlavských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).
- Obr. 5.36. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu zkoumaného pomocí optické mikroskopie nábrusů.
- Obr. 5.37. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu zkoumaných pomocí SEM/EDS.
- Obr. 5.38. Distribuce vápníku (Ca) ve vzorcích vypáleného materiálu přidolského (vzorek HPV/V/3), radotínského (vzorek HPV/VI/5) a řeporyjského vápence (vzorek HPV/VI/3).
- Obr. 5.39. Záznam z práškové RTG difrakce vzorku zlíčovského vápence (HPV/VI/1) vypáleného při teplotě 1100°C po dobu 6 hodin s vyznačenými hlavními difrakčními maximy a zvýrazněnými difrakčními maximy volného vápna (Vap) a portlanditu (Por).
- Obr. 5.40. Distribuce křemíku (Si) ve vzorcích vypáleného materiálu přidolského (vzorek HPV/V/3), radotínského (vzorek HPV/VI/5) a řeporyjského vápence (vzorek HPV/VI/3).
- Obr. 5.41. Záznam z práškové RTG difrakce vzorku dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) vypáleného při teplotě 1200°C po dobu 6 hodin s vyznačenými hlavními difrakčními maximy a zvýrazněnými difrakčními maximy larnitu (Lrn) a wollastonitu (Wo).
- Obr. 5.42. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu studovaných pomocí optické mikroskopie a SEM/EDS.
- Obr. 5.43. Distribuce hliníku (Al) ve vzorcích vypáleného materiálu přidolského (vzorek HPV/V/3), radotínského (vzorek HPV/VI/5) a řeporyjského vápence (vzorek HPV/VI/3).
- Obr. 5.44. Distribuce železa (Fe) ve vzorcích vypáleného materiálu přidolského (vzorek HPV/V/3), radotínského (vzorek HPV/VI/5) a zlíčovského vápence (vzorek HPV/VI/1).
- Obr. 5.45. Záznam z práškové RTG difrakce vzorku dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) vypáleného při teplotě 1200°C po dobu 6 hodin s vyznačenými hlavními difrakčními maximy a zvýrazněnými difrakčními maximy gehlenitu (Gh) a brownmilleritu (Brw).
- Obr. 5.46. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu studovaných pomocí optické mikroskopie a SEM/EDS.
- Obr. 5.47. Záznam z práškové RTG difrakce vzorku dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) vypáleného při teplotě 900 po dobu 3 hodin s vyznačenými hlavními difrakčními maximy a zvýrazněnými difrakčními maximy reliktů křemene a SiO<sub>2</sub> (Qz) a kalcitu (Cal).
- Obr. 5.48. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu studovaných pomocí optické mikroskopie a SEM/EDS.
- Obr. 5.49. Distribuce draslíku (K) ve vzorcích vypáleného materiálu radotínského vápence (vzorek HPV/VI/5) řeporyjského (vzorek HPV/VI/3) a zlíčovského vápence (vzorek HPV/VI/1).
- Obr. 5.50. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu studovaných pomocí optické mikroskopie a SEM/EDS.
- Obr. 5.51. Distribuce hořčíku (Mg) ve vzorcích vypáleného materiálu radotínského vápence (vzorek HPV/VI/5) řeporyjského (vzorek HPV/VI/3) a zlíčovského vápence (vzorek HPV/VI/1).

Obr. 5.52. Záznam z práškové RTG difrakce vzorku zlíčovského vápence (HPV/VI/1) vypáleného při teplotě 1100°C po dobu 6 hodin s vyznačenými hlavními difrakčními maximy a zvýrazněnými difrakčními maximy vybraných vedlejších a akcesorických fází: periklasu (Per), Katoitu (Kat), bredigitu (Brg) a spurritu (Spu).

Obr. 5.53. Změny pevnosti v prostém tlaku (v MPa) zkušebních maltových trámců připravených z dvorecko-prokopských (vzorky HPV/I/3), radotínských (vzorky HPV/IV/1), přídolských (vzorky HPV/V/1) a kurovických vápenců (vzorky HV/XI/2).

Obr. 5.54. Změny pevnosti v tahu za ohybu (v MPa) zkušebních maltových trámců připravených z dvorecko-prokopských (vzorky HPV/I/3), radotínských (vzorky HPV/IV/1), přídolských (vzorky HPV/V/1) a kurovických vápenců (vzorky HV/XI/2).

Obr. 5.55. Graf znázorňující dobu od rozmíchání po začátek tuhnutí (v hodinách – modrá barva) a dobu od rozmíchání po konec tuhnutí (v hodinách – červená barva) pro jednotlivé vzorky studovaných pojiv.

Obr. 5.56. Graf znázorňující celkovou dobu, při níž probíhalo tuhnutí jednotlivých vzorků studovaných pojiv (v hodinách).

Obr. 5.57. Průměrné hmotnosti zkušebních trámců jednotlivých vzorků vážené po 7 (modrá), 28 (červená), 90 (zelená) a 182 dnech (žlutá) tvrdnutí (hodnoty v g).

Obr. 6.1. Příklad odlišného zastoupení fylosilikátů (chloritu, kaolinitu a illitu) – ve dvou vzorcích dvorecko-prokopských vápenců (HPV/II/1 a HPV/II/2) a zlíčovského vápence (HPV/II/3) z lomu Kosoř-Hvízďalka. RTG difrakční rozbor práškových vzorků získaných z nerozpustného zbytku studovaných vápenců.

Obr. 6.2. Příklad odlišného zastoupení jílových minerálů – kaolinitu a illitu – ve dvou vzorcích přídolských vápenců (HPV/V/1 a HPV/V/2). RTG difrakční rozbor práškových vzorků získaných z nerozpustného zbytku obou vápenců.

Obr. 6.3. Část ternárního diagramu zachycující poměr karbonátů (karbonátových minerálů), křemene (SiO<sub>2</sub> forem) a fylosilikátů (jílových minerálů) pro jednotlivé vzorky studovaných vápenců s vyznačenými oblastmi A, B, C, D, E a F sdružující suroviny se vzájemně blízkým mineralogickým složením. Pozn. do diagramu nebyly zahrnuty vzorky vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2.

Obr. 6.4. Mineralogické složení vzorků dvorecko-prokopských vápenců HPV/II/1, HPV/II/4, HPV/II/1 RTG difrakční rozbor práškových vzorků získaných z nerozpustného zbytku (louženo v HCl).

Obr. 6.5. Vztah mezi zastoupením nerozpustného zbytku (hm. %, louženo v HCl) a dosaženými hydraulickými vlastnostmi (vyjádřenými pomocí hydraulického indexu – HI) pro jednotlivé vzorky studovaných vápenických surovin (bez vzorků vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2). Vyznačený rozsah HI odpovídá vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým surovinám (E).

Obr. 6.6. Vztah mezi obsahem křemene a dalších forem SiO<sub>2</sub> (podíl v %, výpočet pomocí MINLITH) a dosaženými hydraulickými vlastnostmi (vyjádřenými pomocí hydraulického indexu – HI) pro jednotlivé vzorky studovaných vápenických surovin (bez vzorků vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2). Vyznačený rozsah HI odpovídá vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým surovinám (E).

Obr. 6.7. Vztah mezi obsahem fylosilikátů – jílových minerálů (podíl v %, výpočet pomocí MINLITH) a dosaženými hydraulickými vlastnostmi (vyjádřenými pomocí hydraulického indexu – HI) pro jednotlivé vzorky studovaných vápenických surovin (bez vzorků vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2). Vyznačený rozsah HI odpovídá vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým surovinám (E).

Obr. 6.8. Záznamy z práškové RTG difrakce vzorku dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) vypáleného při velkoobjemovém výpalu za teplot 1000°C, 1100°C a 1200°C s vyznačenými hlavními difrakčními maximy v intervalu 28,0° 2θ – 35,25° 2θ.

Obr. 6.9. Plošné rozmístění nekarbonátových složek ve vzorcích studovaných vápenců pozorovaných pomocí SEM/EDS.

Obr. 6.10. Pseudomorfózy po původních zrnech dolomitů ve vypáleném materiálu pomocí SEM/EDS.

Obr. 6.11. RTG difrakční rozbor práškových vzorků dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) vypáleného při teplotě 1200°C po dobu 3, 6 a 12 hodin s vyznačenými hlavními a vedlejšími fázemi.

Obr. 6.12. Změny pevnosti v prostém tlaku (v MPa) zkušebních maltových trámců připravených z dvorecko-prokopských (vzorky HPV/I/3), radotínských (vzorky HPV/IV/1), přídolských (vzorky HPV/V/1) a kurovických



vápenců (vzorky HV/XI/2) vypálených při teplotách 1000°C, 1100°C a 1200°C. Barevná pole naznačují rozsah naměřených hodnot odpovídajícím různým typům hydraulického vápna (oranžové pole) a přírodnímu cementu (šedé pole) uvedených Tetmajerem (1893).

Obr. 6.13. Změny pevnosti v tahu za ohybu (v MPa) zkušebních maltových trámců připravených z dvorecko-prokopských (vzorky HPV/I/3), radotínských (vzorky HPV/IV/1), přídolských (vzorky HPV/V/1) a kurovických vápenců (vzorky HV/XI/2) vypálených při teplotách 1000°C, 1100°C a 1200°C. Barevná pole naznačují rozsah naměřených hodnot odpovídajícím různým typům hydraulického vápna (oranžové pole) a přírodnímu cementu (šedé pole) uvedených Tetmajerem (1893).

Obr. 6.14. Změny pevnosti v prostém tlaku a v tahu za ohybu (v MPa) zkušebních maltových trámců připravených z kurovických vápenců (vzorky HV/XI/2) vypálených při teplotách 1000°C, 1100°C a 1200°C. Porovnání s vybranými experimentálně vypálenými kurovickými vápenci (850°C, 4h; 850°C, 8h; 950°C, 4h a 950°C, 8h) uvedených Opravilem (2008).

Obr. 6.15. Graf znázorňující vývoj pevnosti v prostém tlaku (v MPa) vybraných hydraulických pojiv uvedených Tetmajerem (1893), viz Tab. 6.4 a vzorků s nejvyšší naměřenou pevností v prostém tlaku po 182 dnech (HPV/I/3 1200°C) a nejnižší naměřenou pevností v prostém tlaku po 182 dnech (HV/XI/2 1200°C).

Obr. 6.16. Graf znázorňující vývoj pevnosti v tahu za ohybu (v MPa) vybraných hydraulických pojiv uvedených Tetmajerem (1893), viz Tab. 6.4 a vzorků s nejvyšší naměřenou pevností v tahu za ohybu po 182 dnech (HPV/I/3 1200°C) a nejnižší naměřenou pevností v tahu za ohybu po 182 dnech (HV/XI/2 1200°C).

Obr. 6.17. Metodický přístup ke studiu vápenických surovin uvažovaných pro výrobu přírodního hydraulického vápna/přírodního cementu (červená – vstupy/výstupy, žlutá – procesy, hnědá – studijní vzorky, modrá – analýzy/metodika, zelená – výsledky).

## SEZNAM TABULEK V TEXTOVÉ ČÁSTI

Tab. 2.1. Klasifikace řady vápenec – dolomit (Petránek 1963).

Tab. 2.2. Klasifikace řady vápenec – jílovec (Vachtl et al. 1952)

Tab. 2.3. Klasifikace řady vápenec – silicit (Konta 1973).

Tab. 2.4. Folkova klasifikace vápenců (Folk 1959, 1962).

Tab. 2.5. Zjednodušená Dunhamova klasifikace vápenců (Dunham 1962).

Tab. 2.6. Kukulova klasifikace vápenců (Kukal 1985).

Tab. 2.7. Základní vztahy užívané k hodnocení vápencových surovin.

Tab. 2.8. Typy přírodního hydraulického vápna podle dosažené pevnosti v prostém tlaku dle ČSN EN 459–1 (722201).

Tab. 5.1. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích kopaninských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbohem.

Tab. 5.2. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích přídolských vápenců (HPV/V/1 a HPV/V/3) a vápnité břidlice (HPV/V/2) vypočtených podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbohem.

Tab. 5.3. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích radotínských vápenců (HPV/IV/1 a HPV/IV/5) a vápnité břidlice (HPV/IV/2) vypočtený podle algoritmu MINLITH (Rosen et al. 2000) (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbohem.

Tab. 5.4. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích kotýských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbohem.

Tab. 5.5. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích kosořských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %).

Tab. 5.6. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích řeporyjských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbohem.

Tab. 5.7. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích dvorecko-prokopských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbohem.

Tab. 5.8. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích zlíčovských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbohem.

Tab. 5.9. Semi-kvantitativní mineralogické složení vzorků uherčického vápence (HV/X/1) (hodnoty v hm. %), stanovené na základě množství odložené karbonátové složky (v HCl a OC – CH<sub>3</sub>COOH) a rozboru nerozpustného zbytku pomocí práškové RTG difrakce.

Tab. 5.10. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích kurovických vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbohem.

Tab. 5.11. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích úpohlavských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbohem.

Tab. 6.1. Zařazení jednotlivých vzorků vápenců do skupin podle klasifikace Folka (1959, 1962), Dunhama (1962), Mišíka et al. (1958), Ruchina (1958) a Corrense (1939) s průměrným stupněm dosažené hydraulicity (podle HI a CI). Zkratky použité v klasifikacích: Folk (1959, 1962) mikrit. – mikritický v., biomikrit. – biomikritický v., biosparit. – biosparitový v.; Mišík et al. (1958) vápenec (čistý), slab. křem. vápenec – slabě

křemitý vápenec, slab. křem. slab. jí. v. – slabě křemitý slabě jílovitý vápenec, slab. křem. střed. jí. v. – slabě křemitý středně jílovitý vápenec, sil. křem. slínovec – silně křemitý slínovec; Correns (1939): vzduš. váp. – vzdušné vápno, HV – hydraulické vápno, PC – přírodní cement, OPC – portlandský cement.

Tab. 6.2. Klasifikace hydraulických vápenných pojiv dle dosažené minimální pevnosti maltových směsí (ČSN EN 459–1 (722201)). Kurzívou jsou vyznačeny extrapolované hodnoty (extrapolace provedena na základě % podílu po 28 dnech), neuváděné v citované normě.

Tab. 6.3. Pevnost v prostém tlaku a pevnost v tahu za ohybu (v MPa) vybraných experimentálně vypálených kurovických vápenců uvedených Opravilem (2008).

Tab. 6.4. Vývoj pevnosti v prostém tlaku a v tahu za ohybu (v MPa) vybraných hydraulických pojiv uvedených Tetmajerem (1893).

Tab. 6.5. Porovnání hodnocení stupně hydraulicity na základě výpočtů příslušných modulů z chemické analýzy (HI – hydraulický index, CI – cementační index, VI – Vicatův index) a dle studia pevnostních charakteristik experimentálních maltových směsí s použitím pojiv vypálených při 1000°C, 1100°C a 1200°C při zrání 28, 90 a 182 dnů. Vysvětlivky hodnocení: × = nemá hydraulický charakter, SL = slabě hydraulický charakter, ST = středně hydraulický charakter, SI = silně hydraulický charakter, VS = velmi silně hydraulický charakter.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AOPK – Agentura ochrany přírody a krajiny ČR

CI – cementační index

C<sub>s</sub> – modul (stupeň) sycení vápnem

ČGS – Česká geologická služba

DP – dobývací prostor

HI – hydraulický index

CHKO – chráněná krajinná oblast

M<sub>A</sub> – hlinitanový (aluminátový – tavivový) modul

M<sub>H</sub> – hydraulický (vápenný) modul

M<sub>S</sub> – křemičitanový (silikátový) modul

NHL – „*Natural hydraulic lime*“ – přírodní hydraulické vápno/přirozeně hydraulické vápno

NPP – národní přírodní památka

OPC „*Ordinary Portland Cement*“ – portlandský cement

PC – přírodní cement

PP – přírodní památka

RTG – rentgenová prášková difrakční analýza

SEM/EDS – skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzním systémem

SGÚ – Státní geologický ústav (dnes ČGS)

ÚSOP – ústřední seznam ochrany přírody

VI – Vicatův index (koeficient)

Vybrané zkratky oxidů používané v cementářském a vápenickém průmyslu					
A – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C – CaO	F – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H – H <sub>2</sub> O	M – MgO	S – SiO <sub>2</sub>

## 1. ÚVOD

### 1.1 Úvod do problematiky stavebních pojiv

Stavebnictví je historicky spjato s kulturním a průmyslovým vývojem člověka (Findley 2005). Výrazným způsobem přispívá k rozvoji moderní civilizace, a to realizací nejrůznějších druhů staveb a infrastruktury (Horváth 2004). Stavebnictví využívá celou řadu přírodních materiálů, především anorganického původu (Prentice 1990, McNally 1998). Mnohé z nich mají nezastupitelnou roli, což je dáno jejich specifickými vlastnostmi (Degryse a Elsen 2003). Mezi nejvýznamnější a nejvíce těžené přírodní materiály současnosti patří horniny pro výrobu kameniva, zeminy pro cihlářskou výrobu a suroviny pro výrobu různých druhů stavebních pojiv (Domone a Illston 2010, Příkryl et al. 2016).

Stavební pojiva představují nedílnou součást konstrukcí budov. Jejich výroba tvoří významný podíl v celém odvětví stavebního průmyslu. Jako pojiva jsou obecně označovány látky schopné pojit zrnité systémy (Anderson et al. 1994). Lze je upravit do tekuté nebo kašovitě formy a aplikovat ve stavebních konstrukcích (Boynton 1980). Následně přecházejí relativně snadno do pevné formy, kdy spojují nesoudržná zrna nebo úlomky různých látek na souvislou pevnou kompaktní hmotu (Holmes a Wingate 1997).

V současné době je nejpoužívanějším a nejrozšířenějším typem stavebního pojiva tzv. portlandský cement. Společně s plnivem (nejčastěji různými druhy kameniva) tvoří základní složku betonu (Krejger 1984, Bye 2011, Winter 2012). Oblibu tohoto kompozitního materiálu podporují rozšíření a široká dostupnost kameniva a surovin pro cementářskou výrobu, relativně nízká vstupní cena těchto materiálů, možnost výroby s kontrolovanými vlastnostmi i všestrannost a široké možnosti využití betonu v mnoha stavebních konstrukcích (Taylor 1997, Elsen et al. 2011a).

Světová převaha produkce a užívání hydraulických pojiv odvozených od portlandského cementu souvisí především s jejich výjimečnými vlastnostmi, které jsou docíleny unifikovaným výrobním procesem (Boynton 1980, Bye 2011). Jejich konečné vlastnosti lze navíc upravovat jemností mletí slínku po vypálení nebo přidáváním korekčních surovin a dalších příměsí (Winter 2012). Historický vývoj výroby a používání hydraulických pojiv jsou často dány za příklad optimalizace parametrů založených na postupném získávání znalostí a na pochopení všech souvislostí a procesů (Elsen et al. 2011a). Zmiňované široké rozšíření surovin potřebných k jejich výrobě tak zajišťuje jeho celosvětovou dostupnost a relativně nízkou cenu (Shi et al. 2006). Portlandský cement a další, z něj odvozené typy cementů, odpovídají svými technologickými vlastnostmi potřebám moderního stavitelství (Lea 1970). Z toho vyplývá jeho převládající a prozatím nezastupitelná role.

V posledních desetiletích se však oživil zájem o některé druhy v minulosti používaných stavebních pojiv, zvláště pak o ty, které vykazují hydraulické vlastnosti, tedy mají schopnost tuhnutí a tvrdnutí pod vodou nebo ve vlhku (Hughes et al. 2008, Juenger et al. 2011). Jedná se především o přírodní hydraulické vápno a přírodní cement (Holmes a Wingate 1997, Blezard 2004, Moropoulou et al. 2005, Kozłowski et al. 2010), jež se liší technologií výroby i vlastnostmi od běžných typů cementu (Taylor 1997, Eckel 2005). Zájem o tato pojiva je podmíněn nejen hledáním vhodných materiálů potřebných pro památkovou péči, ale také snahou o vývoj nových druhů pojiv, která by představovala možnou alternativou k portlandskému cementu (Elert et al. 2002, Van Balen et al. 2005, Sabbioni et al. 2001, Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005, Maravelaki-Kalaitzaki 2007, Moropoulou a Polikreti 2009, Bianco et al. 2013, Gullota et al. 2013). Z řady vědeckých studií vyplývá, že tato tradiční stavební pojiva se hodí pro restaurátorské práce více, než maltoviny připravené z portlandského cementu (Giavarini et al. 2006, Příkryl et al. 2011, Moropoulou et al. 2013). Mezi příznivé a oceňované vlastnosti patří vyšší propustnost či šetrnější vazba s různými typy přírodního kamene s horšími fyzikálními (zejména mechanickými) vlastnostmi (Silva et al. 2005, Barr et al. 2015).

## 1.2. Cíle práce

Tato disertační práce se zaměřila na studium vápenických surovin a z nich experimentálně vypálených pojiv. Podmínky výpalu byly nastaveny tak, aby vyhovovaly pro přípravu přírodního hydraulického vápna nebo přírodního cementu. Pracovní hypotéza tohoto projektu předpokládala, že primární složení vypalované suroviny, obsahující různé typy jílových minerálů a křemité hmoty, má společně s technologickými parametry výpalu, tedy nejvyšší dosaženou teplotou a dobou výpalu, zásadní vliv na tvorbu nových fází v přírodním hydraulickém vápně nebo v přírodním cementu. Nové fáze i zachované minerální reliktů pak určují vlastnosti a charakteristiky vzniklého pojiva. Zmiňované vztahy byly v minulosti intenzivně studovány pro umělá hydraulická pojiva, ale pro přírodní hydraulické vápno či přírodní cement nejsou dostatečně známy. To se týká např. vlivu složení suroviny, distribuce nekarbonátové složky v převládající karbonátové hmotě nebo podmínek výpalu. Vzhledem k využívání přírodních surovin, které se často vyznačují značnou variabilitou, je ale studium těchto pochodů u alternativních hydraulických pojiv mnohdy komplikovanější, než u unifikovaných materiálů typu umělých cementů.

### Disertační práce měla následující hlavní cíle:

- Objasnit spojitost mezi mineralogickým a chemickým složením primární suroviny, zejména obsahem a distribucí nekarbonátových příměsí přítomných ve studovaných horninách, a jejich vlivu na vznik a vývoj nových fází během výpalu.
- Zhodnotit vliv podmínek výpalu, zejména nejvyšší dosažené teploty a doby pálení suroviny na vznik a vývoj nových fází i zachování minerálních reliktů.
- Studovat proměnlivost vlastností vypáleného materiálu v závislosti na složení suroviny a podmínkách výpalu.

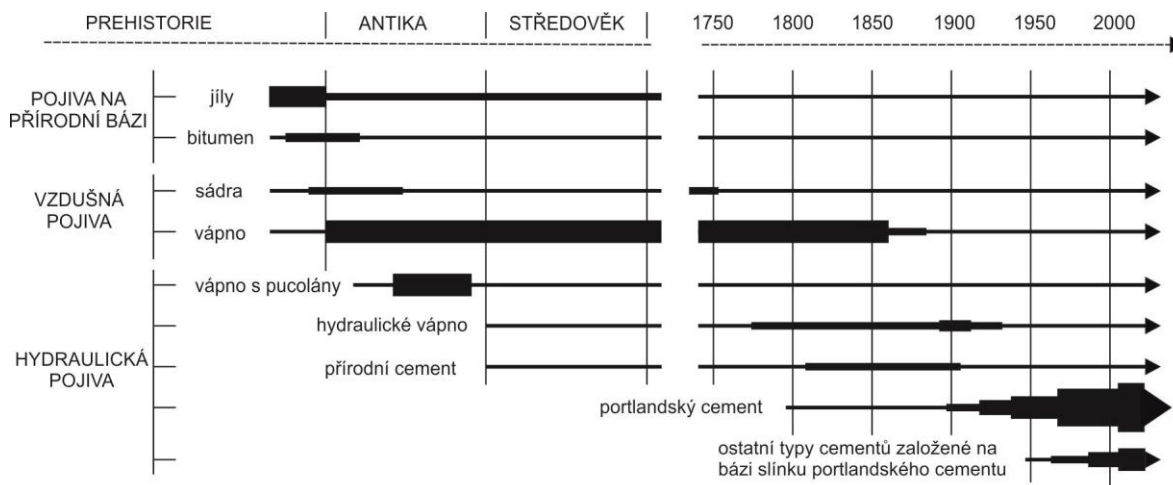
Pro výše zmíněné účely bylo vybráno 12 různých lokalit v Českém masivu a karpatské předhlubni, kde byly v minulosti těženy karbonátové suroviny vhodné pro výpal přírodního hydraulického vápna či přírodního cementu, i suroviny ze současně těžených ložisek, kde se vyskytují horniny s potenciálně vhodnými vlastnostmi použitelné k výrobě alternativních hydraulických pojiv. Tyto lokality byly vybrány na základě rozboru dostupné literatury, závěrečných zpráv, surovinových posudků i dříve provedených prací autorem této disertační práce.

Samotný experimentální výzkum, který proběhl během této disertační práce, lze rozdělit do třech vzájemně navazujících tematických okruhů. Jako první byly provedeny detailní rozborů vzorků odebraných vápenců (vápenických surovin), a to pomocí optické mikroskopie, katodové luminiscence, skenovací elektronové mikroskopie, RTG difrakce a silikátové analýzy. S jejich pomocí bylo charakterizováno mineralogické a chemické složení i petrografické a hydraulické vlastnosti studovaných vzorků. Následně byly provedeny laboratorní výpaly při rozdílných podmínkách (doba a maximální dosažená teplota výpalu) za účelem získání vzorků pojiv pro další experimenty. Získaný materiál byl opět detailně zkoumán pomocí optické mikroskopie, skenovací elektronové mikroskopie a RTG difrakce. Bylo tak určeno jeho fázové složení i chemické složení přítomných fází. Z vybraných vzorků vypálených pojiv pak byly připraveny experimentální maltové směsi, na nichž byly studovány fyzikálně-mechanické i další vlastnosti (pevnost v prostém tlaku, pevnost v tahu za ohybu, rychlost a doba tuhnutí). Byly tak zjištěny důsledky rozdílného složení suroviny i podmínek výpalu na praktickou využitelnost daných materiálů.

## 2. STAVEBNÍ POJIVA

### 2.1. Historický vývoj výroby a využití stavebních pojiv

Záměrné používání různých typů stavebních pojiv je dokumentováno již po dobu několika tisíc let (Obr. 2.1) (Furlan a Bissegger 1975, Elsen et al 2011a). Jejich složení a vlastnosti se za jednotlivá období výrazně měnily. Používání různých typů pojiv souviselo nejen s geografickou polohou a geologickou stavbou dané oblasti, ale i stupněm dosažených technických dovedností.



Obr. 2.1. Vývoj využívání jednotlivých typů stavebních pojiv v Evropě a jejich význam pro tehdejší společnost (upraveno podle Furlana a Bisseggere 1975).

Moderní lidé začali používat první pojiva již v době paleolitu. Jednalo se o různé formy nepálených jíílů a hliněné malty, které využívaly na realizaci jednoduchých staveb. Využívání nepálených pojiv se zachovalo v některých formách a kulturách dodnes (Davey 1961, Friedman 2010).

První setkání člověka s vypáleným vápnem pochází pravděpodobně z doby, kdy pravěcí lidé obývající oblasti s výskytem vápenců náhodně vypálili horninu při používání ohně. Zdokumentované nálezy vápenných pojiv používaných ve stavebách jsou datovány do doby 7000 let př. n. l. Jedná se o pozůstatky staveb nacházejících se v oblasti Středomoří a Blízkého východu, především na územích dnešní Sýrie a Iráku (Boynton 1980). Některé prameny však poukazují na využívání vápenných malt z oblasti jižního Turecka dokonce v době kolem 12000 let př. n. l. (Elsen et al 2011a).

Významný archeologický nález dokazující používání stavebních pojiv v evropském prostoru pochází z oblasti kolem obce Lepenski Vir na území dnešního Srbska. Bylo zde objeveno několik maltových podlah vyrobených ze směsi páleného vápna, sádry, písku a jílu (Henry a Stewart 2011). Stáří jejich výroby je datováno přibližně na dobu 4000 let př. n. l.

Pálené vápno bylo známo též ve starověkém Egyptě již ve 3. tisíciletí př. n. l. Pojivo, které bylo použito při výrobě egyptských pyramid, nebylo složeno pouze z páleného vápna, ale více než poloviční podíl tvořila sádra (Oates 1998).

Znalosti o využívání páleného vápna byly od 2. tisíciletí př. n. l. známy všem vyspělým kulturám té doby (Von Landsberg 1992). Féničané tuto znalost pravděpodobně převzali od Egypťanů a využili ji při stavbě Šalamounova chrámu v Jeruzalémě v letech 1012-984 př. n. l. Přes Mezopotámii se informace o vápenných technologiích dostaly až do daleké Číny. Zde byly využity při stavbě mnoha chrámů, mostů a opevnění. Nejvýznamnější využití vápna v této oblasti je však spjato se stavbou Velké čínské zdi. Její budování probíhalo od 2. století př. n. l. až do 17. století, a to pomocí pálených cihel spojených vápennou maltou.

Ke zdokonalování technologie výroby a používání vápna na území Evropy přispěly nejdříve řecká, později pak římská starověká kultura. Řekové zprvu pálili vzdušné vápno z kalcitových schránek mořských měkkýšů či mramoru. Byly však pravděpodobně první civilizací, která více využívala pojiva s hydraulickými vlastnostmi. To bylo dáno geografickými předpoklady a dostupností surovin, které měli k dispozici. Staří Řekové vyráběli silně hydraulické pojivo ze směsi vápna a vulkanických tufů, sopečného skla, pemzy a popela z ostrova Thera (dnes Santorini) (Blezard 2004). Toto pojivo bylo použito při stavbě mnoha staveb minojské kultury na Krétě i dalších památek na územích osídlených Řeky.

Velký rozmach vápenných technologií nastal během rozkvětu Římské říše. Římané si osvojili znalosti přípravy maltovin od Řeků a dále je zdokonalili (Marusin 1996, Oleson et al. 2004). Poblíž Vesuvu u městečka Pozzuoli nedaleko Neapole těžili vulkanické horniny s podobnými vlastnostmi jako tufy z ostrova Santorini (Marra et al. 2015). Právě podle tohoto místního názvu je odvozeno pojmenování těchto surovin – pucolány neboli materiály s pucolánovými vlastnostmi, a jejich reaktivita s vápnem jako pucolánová aktivita (Müller 2005). Pucolány obsahují amorfní oxid křemičitý a reaktivní hlinitany a železitany, jež jsou schopny reakce s hydroxidem vápenatým za běžné teploty. Pojivo z římských pucolánů bylo stejně jako v případě řeckých tufů mícháno s dobře vyhašeným páleným vápnem a tvořilo tak silně hydraulickou směsnou maltovinu vyznačující se rychlým tuhnutím a dobrou odolností vůči vodě a zvětrávání (Candlot 1906). Pucolány, jakožto přírodní materiály, byly místy nahrazovány drcenou keramikou a hrnčířským střepem (Marra et al. 2015). Používání materiálů s pucolánovými vlastnostmi je známo z pozdější doby i mnoha dalších míst.

Římané z hydraulických pojiv vystavěli mnoho chrámů, silnic, vodovodů, mostů i pobřežních staveb. Mnohé z těchto památek se zachovaly dodnes (např. Koloseum v Římě). To svědčí o celkové vyspělosti, znalostech a důvtipu tehdejších stavitelů, ale i trvanlivosti a kvalitě použitých materiálů.

S úpadkem Římské říše došlo i k částečné ztrátě znalostí v řadě oborů včetně výroby stavebních pojiv. To však neznamená, že byly všechny zcela zapomenuty. Nebyly však všeobecně známé, případně byly střeženým tajemstvím stavitelských cechů. Toto dědictví antiky se uchovalo např. v oblasti dnešního Nizozemí, kde byl jemně namletý tufový prášek (trass) přimícháván do vzdušného vápna. Takto vzniklá maltovina vykazovala vysokou odolnost a silně hydraulické vlastnosti (Bárta 1961).

Příčiny tuhnutí některých pojiv i pod vodou však nebyly přesně známy a prozkoumány. V převážné většině případů se využívalo jen vzdušné vápno, které tuhlo pouze na vzduchu. Roku 1570 upozornil italský architekt Palladius na kvalitu vápna vyráběného pálením vápenců z okolí Padovy (Pavia a Caro 2008). Toto vápno mělo hydraulické vlastnosti kvůli přítomným jílovým minerálům. Podobná zjištění učinil i Francouz Bélidor roku 1729. Na základě hromadících se empirických zkušeností vycházejících z podobných pozorování bylo přírodní hydraulické vápno mnohde vyráběno cíleně. Příkladem může být produkce hydraulického vápna v oblasti Tournai (Belgie), kde bylo toto pojivo vyráběno minimálně do roku 1815 (Chantry 1979). Kolem roku 1767 byla tato oblast významným vápenickým centrem. Hydraulické vápno z této oblasti bylo vyváženo i přes oceán do USA (Eckel 2005). Dalším příkladem mohou být různé typy vápenců z oblasti Barrantienu (Českého masivu), jež zde byly využívány pro výrobu stavebních pojiv minimálně od románského období (Bárta 1961).

V 18. století pokračoval teoretický i praktický výzkum v oblasti hydraulických vlastností stavebních pojiv. To souviselo s rozvojem průmyslu i vývojem a zdokonalováním analytických metod v chemii i stavebnictví. V roce 1756 John Smeaton zdokumentoval při stavbě majáku v Eddystonu význam jílových minerálů a jejich vliv na hydraulické vlastnosti vápna (Mertens et al. 2006). Další objevy učinil roku 1780 britský chemik Bryan Higgins. Ten objevil hydraulické vlastnosti pojiva složeného z vápna a popela. Zabýval se také optimalizací množství záměsné vody u směsi s hydraulickými přísadami (Rovnaníková 2004).



Roku 1796 získal v Anglii patent na výrobu cementu James Parker. Jeho cement byl vyroben pálením kentského vápence z ostrova Shapney, který obsahoval významnou příměs jílových minerálů (Saikia et al. 2010). Jeho výrobek byl označován jako „římský“ cement, a to vzhledem k podobným hydraulickým vlastnostem, které vykazovala pojiva používaná starověkými Římany. Tento název je však značně nepřesný, neboť oproti směsným římským pojivům se Parkerův cement vyráběl přímo pálením suroviny o vhodném složení (Parker 1796). Jednalo se tedy o druh přírodního cementu. Výroba tohoto pojiva se zásluhou dostupnosti surovin (vápenců s jílovitou a křemičitou příměsí) rychle rozšířila po celé Evropě i Severní Americe. V roce 1802, brzy po objevení Parkerova cementu, byla otevřena továrna na výrobu přírodního cementu ve francouzském Boulogne-sur-mer (Royer 2004), v níž se vyráběl cement pod názvem „Plâtre-ciment“, „Ciment de Boulogne-sur-mer“ nebo „Ciment romain nouveau de Boulogne“. Na dalších místech ve Francii byla tou dobou produkována hydraulická pojiva s analogickými vlastnostmi, např. od roku 1827 „Ciment de Pouilly“ z Pouilly-en-Auxois nebo od roku 1835 „Ciment de Vassy“ z Vassy-les-Avallon v regionu Bourbon. Brzy poté (1842) se začaly budovat další cementárny, především v okolí Grenoblu, kde byl přírodní cement pálen z jílem bohatých vápencových vrstev nazývaných „Filon de Porte de France“ (Dumolard a Viallet 1860). Od roku 1846 se zde vyráběly „Ciment Prompt Naturel“, někdy zjednodušeně označovaný jako „Ciment Prompt“ byl silně hydraulický a rychle tuhnutí cement (Talansier 1885, Avenier et al. 2007). Zásluhou stálého složení suroviny a vhodného zastoupení příměsí jílových minerálů se tento výrobek osvědčil v řadě stavebních aplikací. O kvalitách zdejší suroviny svědčí skutečnost, že je v oblasti Grenoblu vyráběn dodnes.

Samotný název cement původně pochází z latinského *caedere*, tedy tlouci. Ve starověkém Římě se ale toto označení používalo pro lomový kámen. Označení „*caementa*“, případně „*structurae caementiciae*“ byl používán pro zdivo vystavěné z lomového kamene. V moderní době vzniklo označení cement náhodně v roce 1774, a to když Franouz Lorient zaměnil slova „*caementa*“ a „*ciment*“ v překladu díla Gaia Plinia Secunda: *Naturalis historia* (Noe 2007). Odtud pak přešel název cement dále do odborné literatury.

V průběhu 19. století se podle původního Parkerova patentu vyráběl cement běžně v Anglii, Francii, později se rozšířil do Německa a na území Habsburské monarchie. Tehdejší přírodní cement byl na trh dodáván pod označením, které většinou odpovídalo názvu provozu, odběratele nebo lokality, kde byl vyroben. Například v Londýně tak byl k dostání přírodní cement pod označením „Atkinson cement“, „Ciment grenoblai“ či zmiňovaný „Ciment Prompt“ (Cailleux et al. 2006).

Nejnámějším typem hydraulického pojiva vyráběného na území Habsburské monarchie bylo tzv. kufsteinské vápno. Prvním pokusem o výrobu hydraulického pojiva bylo založení továrny v roce 1830 v Häringu v Tyrolích, které však nebylo úspěšné. V roce 1842 byla v nedalekém Kufsteinu založena další továrna, a to českým cechemistrem Františkem Klinkem. Ve větší míře byl materiál z této továrny použit až v roce 1859 na stavbu železničního mostu přes řeku Salzach v Solnohradsku (Tarnawski 1887). Vynikající vlastnosti tohoto vápna byly tehdy oceněny řadou medailí a diplomů evropské úrovně. Od poloviny 19. století vznikala v blízkosti Vídně velký počet cementáren, které zásobovaly celé území tehdejší monarchie.

S novými objevy v chemii a s postupným zdokonalováním analytických metod byly objasněny mnohé vlastnosti hydraulických maltovin. V této oblasti se významně angažoval francouzský inženýr Louis Joseph Vicat, který položil základy vědeckého poznání vlastností vápencové suroviny na základě chemických analýz (Morsel 1991). Vyrobit a v praxi použít hydraulickou maltovinu připravenou ze směsi vápence a jílu. Dokázal tak, že hydraulické tuhnutí je závislé na přítomnosti oxidů křemíku, hliníku a železa. Dále potvrdil, že pokud tyto složky nejsou přirozenou součástí suroviny, lze je do ní dodávat uměle (Coriono 1997).

Těchto poznatků využil Angličan John Aspdin, který roku 1824 získal patent na výrobu umělého cementu (Francis 1977). Jeho výrobek byl nazván jako „portlandský cement“, a to podle podobnosti

s šedobílým vápencem z ostrova Portland (Gillberg et al. 1999). S produkcí uměle připravovaného cementu začal roku 1826 James Frost (Reid 1868). V roce 1844 britský cementář Isaac Charles Johnson zdokonalil výrobu portlandského cementu přesným dodržováním a sledováním poměru jednotlivých složek suroviny (Hahn a Kemp 1994). Syn Johna Aspdina William míchal portlandský cement s hydraulickým vápnem (Rayment 1986). Původně Aspdinem patentovaný portlandský cement byl však typem umělého hydraulického vápna vypalovaného za teplot pod mez slnutí, tedy pod 1250°C. Až v polovině 19. století byl zjištěn pozitivní účinek zvýšené teploty výpalu na reakce jílových minerálů s vápnem. Další vývoj následoval v Německu, kde od roku 1858 začal pálit portlandský cement Friedrich Hoffmann. Z Německa a Anglie byla následně znalost portlandského cementu rozšířena v 70. a 80. letech 19. století do USA. První pokusy o výrobu tohoto pojiva započala firma Eagle Portland cement v Kalamazoo v Michiganu v roce 1875. Významné rozšíření pak znamenala produkce firmou Copley Cement Company v Pensylvanii (Meade 1926).

Postupem času docházelo k úpravám a standardizaci ve výrobě a parametrech surovin (Reid 1877). Portlandský cement postupně nahradil dříve používaná hydraulická pojiva. Ve srovnání s přírodním cementem bylo složení suroviny připravováno uměle, její výsledné vlastnosti tak bylo možné snadno ovlivňovat pomocí různých korekčních příměsí. Portlandský cement navíc vykazoval v běžných aplikacích vyšší pevnost, což bylo dříve hodnoceno jako nejpodstatnější parametr (Klemm a Berger 1972). Vlastností surovin i samotného portlandského cementu byly v průběhu dalších let studovány a zdokonalovány (Svoboda et al. 2004). Během 20. století se portlandský cement stal světově nejrozšířenějším stavebním hydraulickým pojivem.

## **2.2. Historie využívání stavebních pojiv v českých zemích**

Prvními pojivy používanými na našem území byly jednoduše rozdělané hlíny a nepálené jíly. Rozvoj používání klasických pálených pojiv nastal až v 9. století v době Velkomoravské říše. Je spojen s příchodem křesťanství a budováním sakrálních staveb, později i s výstavbou obytných staveb panovníků, šlechty a rozvojem městského osídlení. První zmínka o výrobě a využívání vápna je datována do roku 999 a souvisí s vápenkou patřící benediktýnskému řádu z břevnovského kláštera (Vilímková a Preiss 1989, Láník a Cikrt 2001). Velmi významná byla vápenka Starého Města Pražského, založená ve 13. století na místě dnešního Valdštejnského paláce (Suchý 2014). Během středověku pak docházelo k zakládání nových vápenek v blízkosti větších sídel (Válek et al. 2015). Postupně se alespoň jedna vápenka nacházela téměř v každém větším městě.

Produkce stavebních pojiv v předindustriální době dosáhla na našem území vrcholu během gotiky a baroka. První významné období je datováno do poloviny 14. století, kdy za vlády českého krále a císaře Svaté říše římské Karla IV. vzniklo mnoho významných staveb, např. Kamenný most (dnes Karlův most), pražská katedrála nebo hrad Karlštejn. Karel IV. taktéž založil pražskou univerzitu (dnes Univerzita Karlova) a postavil tak základy univerzitního vzdělání na našem území. Podstatné je, že na stavbu Kamenného mostu bylo využito hydraulické vápno pálené z barrandienských vápenců (Holec 1961, Příkryl a Šťastná 2010). Dílčí rozvoj stavebnictví nastal také za vlády Vladislava II. Jagellonského (Suchý 2014).

Další významné období stavebního rozvoje probíhalo během baroka od poloviny 17. století. V této době se vápence na pálení vápna těžily v četných lomech nedaleko centra tehdejší Prahy poblíž Braníka, Podolí, Zlíchova, Smíchova, Barrandova, Radotína, Hlubočep, Radlic a ve Velké i Malé Chuchli. Počátky těžby v těchto lomech nejsou zaznamenány v literatuře, první zmínky o nich pochází až ze záznamů mineraloga a jezuitského mnicha Zena (Zeno 1770). Vytěžený vápenec byl svážen loďmi po Vltavě k pecím, které se nacházely na březích řeky blízko centra města (Svoboda et al. 1957). Jedna z tehdejších vápenek se nacházela přímo v pražském podhradí. Roku 1857 bylo pálení vápna v obvodu Prahy zakázáno. Jeho výroba se proto přesunula do okrajových částí města.

Již během středověku získalo velký věhlas tzv. „staropražské“ vápno, označované jako „*Pasta di Praga*“. Pálilo se z vápenců pocházejících z Branických skal a vykazovalo silně hydraulické vlastnosti (Holec 1961, 1962, Hošek a Muk 1990). Jeho kvalitu vystihuje v díle „*Miscellanea historica regni Bohemiae*“ tehdejší učenec a jezuitský kněz Bohuslav Balbín (Balbín 1986). Později se toto silně hydraulické vápno vyváželo i do zahraničí, kde se v Hamburku, Benátkách či Londýně osvědčilo na mořské stavby (Láník a Cikrt 2001, Hošek a Losos 2007). Hydraulické i mechanické vlastnosti staropražského hydraulického vápna byly ověřeny několika studiemi, které se zabývaly rozbořem vzorků výplňového zdiva Karlova mostu (Přikryl et al. 2009, 2010, 2011, Přikryl a Šťastná 2010).

Vlastnosti staropražského vápna, stejně tak i dalších typů vápenných pojiv vyráběných v minulosti na našem území, byly značně podmíněny přírodními podmínkami, především geologickou stavbou dané oblasti (Hošek a Losos 2007, Válek et al. 2015). Některé druhy vápna, páleného v českých zemích, vykazovaly určitý stupeň hydraulicity, a to zásluhou příměsí jílovitých a křemičitých složek. Velmi silné hydraulické vlastnosti mělo hydraulické vápno až přírodní cement ze Zlíchova či teplické oblasti (Seidlerová a Dohnálek 1999). Jejich výroba se rozšířila v průběhu 19. století, kdy české vápenictví zažilo svůj další významný rozkvět v důsledku rozvoje průmyslové výroby, která podnítila potřebu rozsáhlých výrobních hal, skladů, správních budov i obytných domů (Bárta 1961). Stavební rozvoj související s budováním městských center byl charakteristický architektonickou rozmanitostí stylů bohatých na dekorativní prvky (Hošek a Muk 1990). Tehdejší hydraulické vápno či přírodní cement splňovaly nároky architektů i požadavky na rychlou a ekonomickou produkci.

Významným producentem kvalitního hydraulického vápna byly zlíčovské závody Františka Hergeta, které zpracovávaly zlíčovské a dvorecko-prokopské vápence. V této době bylo také otevřeno několik nových lomů (např. lom U sv. Prokopa v Hlubočeském údolí, lomy v Řeporyjích a v údolí Dalejského potoka (Obr. 2.2), které zásobovaly tehdejší vápenky (Kovanda et al. 2001).



Obr. 2.2. Dobový obrázek homole vzniklé po těžbě vápence v údolí Dalejského potoka v Praze (Kovanda et al. 2001).

Vápenictví se nerozvíjelo jen v okolí Prahy, ale všude tam, kde byl dostatek vhodných surovin. Mnohé vápenky byly vystavěny v severních Čechách (okolí Teplic a Lovosic), v Pošumaví, Podkrkonoší (odkud pochází záznamy o vápenické činnosti již z roku 1507) nebo v Železných horách (okolí Prachovic a Vápenného Podola). Na Moravě stály významné vápenky v Jeseníkách, v okolí Štramberku, v oblasti Moravského krasu, Brně či Mikulově. Mezi lety 1872 a 1873 byla v Tlumačově založena vápenka, kde se páčila surovina pocházející z ložiska Kurovice na nedalekém vrchu Křemenná. Vyráběla se zde známá „kurovina“, silně hydraulické vápno či přírodní cement s vynikajícími vlastnostmi. Tento podnik Karla Maxmiliána hraběte von Seilern – Aspang dokázal

konkurovat rakouským cementárnám tehdejší doby, a to i z důvodu jeho strategicky výhodné polohy na tzv. severní dráze zajišťující spojení mezi Moravou a Čechami (Lánik a Cikrt 2001).

Ve třetí čtvrtině 19. století se v českých zemích začal objevovat portlandský cement, který vytlačil hydraulické vápno a přírodní cement postupně z většiny aplikací v prvních dekádách 20. st. Nejdříve byl dovážen z Anglie a Německa, poté začaly být zakládány první cementárny zaměřené na jeho produkci. První pokus o výrobu portlandského cementu na území Čech uskutečnil v roce 1860 Ferdinand Bárta v Praze Hlubočepích. Roku 1865 byla založena cementárna v Bohosudově, další vznikaly v 70. letech 19. století v okolí Prahy. Mezi lety 1869 a 1872 byla budována cementárna v Podolí, v roce 1872 vznikla cementárna v Radotíně a roku 1900 v Berouně (Hošek a Muk 1990). V roce 1898 byla založena cementárna v Čížkovicích, roku 1912 v Brně Maloměřicích a v roce 1913 Vítkovickými železárnami cementárna ve Štramberku. Zde se již od roku 1887 vyráběl vápeno-struskový cement (Lánik a Cikrt 2001).

Portlandský cement byl pálen ze stejných druhů jílovitých a křemičitých vápenců, jaké využívaly dřívější provozy na výrobu hydraulického vápna a přírodního cementu (Kovanda et al. 2001). V mnoha provozech probíhal přechod na výrobu portlandského cementu postupně. Příkladem může být již zmiňovaný Ferdinand Bárta, který se nejdříve specializoval na pálení vysoce hydraulického vápna (přírodního cementu), a až později zavedl výrobu portlandského cementu (Válek et al. 2015).

Tradice výroby hydraulického vápna a přírodního cementu však v českých zemích dlouho přetrvávala. Ještě koncem 19. století byla v Rakousku-Uhersku produkce hydraulického vápna a přírodního cementu pětinašobná oproti portlandskému cementu (Kallauner 1951). Postupně ale výroba portlandského cementu začala výrazně převládat nad ostatními hydraulickými pojivy. V druhé polovině 20. století se hydraulické vápno pálilo jen místy (na Berounsku nebo v okolí Tlumačova) (Hošek a Muk 1990). Na konci 20. století se z hydraulických pojiv vyráběl v Čechách a na Moravě pouze portlandský cement.

Vápno, avšak jen vzdušné (bez hydraulických vlastností), si zachovalo svoji pozici jako základ zdících malt a omítek a také jako nátěrová hmota. Mimo stavebnictví se vzdušné vápno začalo používat i v dalších odvětvích, zejména v metalurgii, chemickém průmyslu, cukrovarnictví nebo zemědělství (Lánik a Cikrt 2001).

V současné době vyrábí vápno v České republice pět společností. Portlandský cement momentálně produkuje pět cementáren (dvě na Moravě a tři v Čechách) (Starý et al. 2016). Přírodní cement a ostatní speciální výrobky se obvykle dovážejí ze zahraničí.

### **2.3. Základní charakteristika stavebních pojiv**

Stavební pojiva jsou látky nebo směsi látek schopné spojovat zrna a nesoudržné materiály v kompaktní hmotu (Boynton 1980, Stulz a Mukerji 1993). Lze je upravovat v tekuté či kašovitě formě, ze které po aplikaci přecházejí do formy pevné (Spiropoulos 1985). Vyznačují se schopností tuhnutí a tvrdnutí, přičemž ve fázi tuhnutí ztrácí původní tekutá či kašovitá hmota svoji zpracovatelnost a postupně nabývá charakteru pevné látky (Holmes a Wingate 1997). Proces tvrdnutí je pak spjat s nárůstem pevnosti (Hlaváč 1981, Hill et al. 1992). Rozlišuje se taktéž mechanický a chemický způsob tuhnutí/tvrdnutí. Při mechanickém tuhnutí/tvrdnutí nedochází k chemickým reakcím, pouze ke ztrátě vody. Tento proces nastává např. při tuhnutí jílu. Při chemickém způsobu tuhnutí/tvrdnutí dochází k chemickým změnám a tvorbě nových minerálních fází a chemických sloučenin (Bárta 1961).

Podle původu a složení výchozích látek lze stavební pojiva dělit na pojiva organická a pojiva založená na anorganické bázi. Organická pojiva se využívají v menší míře na speciální účely. Jedná se o nejrůznější typy tmelů, epoxidů a lepidel. Některé organické látky byly v minulosti přidávány

do anorganických pojiv (např. historických malt), aby upravovaly jejich zpracovatelnost (rychlost tuhnutí) i výsledné vlastnosti (pevnost). Jednalo se především o látky proteinového základu (klíč, krev či mléko), ale i slámu a další organické materiály (RILEM 2009). Organické materiály se přidávají i do moderních pojiv jako korekční suroviny. Drtivá většina pojiv využívaných ve stavebnictví je však anorganického základu, vyráběných z anorganických surovin (jíly, vápence, sádrovce či anhydrit) (Hlaváč 1981).

Podle mechanismu tuhnutí lze anorganická pojiva rozdělit do dvou základních skupin, a to na pojiva vzdušná a hydraulická (Hlaváč 1981, Holmes a Wingate 1997, Elsen et al. 2011a):

**Vzdušná pojiva** tuhnou pouze na vzduchu v přítomnosti  $\text{CO}_2$ , který vstupuje do jejich struktury (Hill et al. 1992). Do této skupiny patří vzdušné vápno a sádra. Tyto materiály nalézají uplatnění především ve stavebnictví, ale i v chemickém průmyslu a v dalších odvětvích (Bárta 1961). Nejvýznamnějším a nejčastěji užívaným vzdušným pojivem je vzdušné vápno (Spiropoulos 1985, Škvára 1995a). Podle složení se dělí na bílé vápno, jehož základní složkou je oxid vápenatý ( $\text{CaO}$ ), a dolomitické vápno obsahující určitý podíl oxidu hořečnatého ( $\text{MgO}$ ). Surovinou pro výrobu tohoto materiálu jsou čisté vysokoprocentní vápence bez nežádoucích příměsí, které jsou vypalovány za teplot od  $900^\circ\text{C}$  do  $1250^\circ\text{C}$  (Holmes a Wingate 1997). Výsledkem výpalu je nehašené vzdušné vápno, které musí před použitím projít procesem hašení (Lea 1970). To je spjato s vývinem tepla a nabytím vápna na objemu (Škvára 1995a). Vzdušná vápna neobsahují na rozdíl od hydraulických pojiv žádné hydraulické fáze (případně jen naprosté minimum) (Holmes a Wingate 1997, Arizzi a Cultrone 2012).

**Hydraulická pojiva** jsou typická svojí hydraulitou, tedy schopností tuhnout ve vlhku a pod vodou bez přístupu vzduchu. To je způsobeno přítomností vápenatých křemičitanů, hlinitanů, hlinitokřemičitanů a hlinitoželezitanů, které reagují s vodou a vytvářejí hydratační produkty s chemicky vázanou vodou (Vicat 1997, Cowper 2000, Weber et al. 2007a), jež jsou nerozpustné a stabilní (Hill et al. 1992). Hydraulická pojiva se dále dělí na „přírodní“ a „umělá“, a to podle složení a způsobu zpracování výchozích surovin (Elsen et al. 2011a). Přírodní hydraulická pojiva jsou vyráběna ze surovin, do kterých nejsou během procesu výroby přidávány žádné další příměsi (Varas et al. 2005). Používají se tak pouze přirozeně se vyskytující druhy méně čistých vápenců až slínovců, které mají příznivý obsah nekarbonátových složek, zejména jílových minerálů a různých forem  $\text{SiO}_2$  (Hlaváč 1981). Mezi přírodní hydraulická pojiva patří přírodní hydraulické vápno a přírodní cement (Edison 2007). Umělá hydraulická pojiva jsou naopak vyráběna ze směsí vzniklých mícháním přírodní suroviny a příměsí, které upravují složení surovinové směsi před pálením (Charola a Henriques 1999). Nejčastěji se jedná o směs vysokoprocentních či méně čistých vápenců a cementářských korekčních surovin. Nejtypičtějším umělým hydraulickým pojivem je portlandský cement (Lea 1970). Dále do této skupiny patří umělé hydraulické vápno a různé typy speciálních cementů (Taylor 1997).

#### 2.4. Suroviny pro výrobu stavebních pojiv

Hlavní surovinou pro výrobu všech druhů hydraulických stavebních pojiv jsou vápence či slínovce s různým poměrem v obsahu karbonátové a nekarbonátové příměsi (Searle 1935). V případě umělého hydraulického vápna a různých druhů umělých cementů se k vápencům/slínovcům dále přidávají korekční suroviny, které tak upravují jejich složení a výsledné vlastnosti.

Vápence patří mezi základní typy sedimentárních hornin (Kukal 1985, Hladil 1996, Tucker 2001). Vznikají biogenními a chemickými procesy a obsahují více než 50 % karbonátů (Stow 2005). Jako slínovce se pak označují horniny složené z karbonátových a jílových minerálů (Petránek 1963). Chemické složení vápenců a slínovců odpovídá zastoupení obsažených karbonátových a nekarbonátových složek (Vachtl et al. 1952). O možnostech jejich využití pak rozhoduje právě složení, celková čistota a obsah příměsí.

#### 2.4.1. Karbonátové složky surovin

Karbonáty (uhličitany) jsou nejvýznamnější skupinou minerálů obsažených ve vápencích (Dunham 1962, Wilson 1975, Choquette et al. 1992, Zimák 2005). Nejčastějším karbonátovým minerálem je kalcit (trigonální  $\text{CaCO}_3$ ), případně aragonit (kosočtverečný  $\text{CaCO}_3$ ), který však převládá jen v recentních sedimentech a snadno podléhá rekrystalizaci (Konta 1973, Hladil 1996, Zimák 2005). Dále bývá různě zastoupen dolomit (trigonální  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Podle poměru v zastoupení kalcitu a dolomitu lze tyto horniny klasifikovat na škále vápenec – dolomit (Tab. 2.1).

Tab. 2.1. Klasifikace řady vápenec – dolomit (Petránek 1963).

Název horniny	Obsah $\text{CaCO}_3$ (hm. %)	Obsah $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (hm. %)
Vápenec	100–95	0–5
Slabě dolomitický vápenec	95–75	5–25
Dolomitický vápenec	75–50	25–50
Vápnitý dolomit	50–25	50–75
Slabě vápnitý dolomit	25–5	75–95
Dolomit	5–0	95–100

#### 2.4.2. Nekarbonátové složky surovin

Nekarbonátovou příměs tvoří ve vápencích většinou jílové minerály, různé formy křemene –  $\text{SiO}_2$  (chalcedon, opál), zbytky organické hmoty a další minerály. Často se jedná o pyrit, apatit, siderit, boehmit, magnesit, sádrovec, živce, slídy a další (Petránek 1963, Konta 1973). Tyto příměsi mohou být ve vápencích jemně rozptýleny (typicky jílové minerály a  $\text{SiO}_2$  hmoty) nebo tvoří heterogenní inkluze, shluky, výplně či povlaky (Dunham 1962, Hladil 1996, Stow 2005). Rozptýlení jednotlivých složek pak ovlivňuje využitelnost dané suroviny.

Nejvýznamnější nekarbonátovou příměsí ve vápencích tvoří křemitá hmota a jílové minerály. Jílové minerály patří do skupiny hydratovaných křemičitanů s vrstevnatou strukturou (fylosilikáty). Nejvýznamnější zástupci, kteří se objevují v karbonátových horninách, jsou kaolinit, illit a chlorit (Vachtl et al. 1952, Konta 1973). V případě přítomnosti jílových minerálů lze karbonátové horniny klasifikovat řadou vápenec – jílovec (Tab. 2.2).

Tab. 2.2. Klasifikace řady vápenec – jílovec (Vachtl et al. 1952)

Název horniny	Obsah $\text{CaCO}_3$ (hm. %)	Obsah jílových minerálů (hm. %)
Vápenec	100–90	0–10
Jílovitý vápenec	90–75	10–25
Slínovec	75–25	25–75
Vápnitý jílovec	25–10	75–90
Jílovec	10–0	90–100

Vápence obsahující různý podíl  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{SiO}_2$  lze rozlišovat podle klasifikační řady vápenec – silicit (Tab. 2.3).

Tab. 2.3. Klasifikace řady vápenec – silicit (Konta 1973).

Název horniny	Obsah CaCO <sub>3</sub> (hm. %)	Obsah SiO <sub>2</sub> (hm. %)
Vápenec	100–90	0–10
Křemičitý vápenec	90–50	10–50
Vápnitý silicit	50–10	50–75
Silicit	10–0	75–100

#### 2.4.3. Klasifikace karbonátových hornin

Základní klasifikaci karbonátových hornin (zpevněných vápenců) vymezil Folk (1959, 1962) na základě zastoupení alochemů (klastů), matrix (mikritu) a cementu (sparitu) (Tab. 2.4). Důležitá je i kvantifikace velikosti a množství jednotlivých složek. Klastické (alochemické) vápence jsou ukládány redepozicí úlomků a krystalů. Skládají se z alochemů (klastů) spojených pojivem. Názvy jsou pak kombinací pojmenování alochemů se sparitem nebo mikritem (např. biosparitický vápenec, mikritický vápenec, oosparitický vápenec) (Folk 1959, 1962).

Tab. 2.4. Folkova klasifikace vápenců (Folk 1959, 1962).

Hlavní alochemy ve vápenci	Typ vápence	
	Sparitový cement	Mikritická matrix
Bioklasty	Biosparitický v.	Biomikritický v.
Ooidy	Oosparitický v.	Oomikritický v.
Peloidy	Pelsparitický v.	Pelmikritický v.
Intraklasty	Intrasparitický v.	Intramikritický v.
Vápenec vzniklý in situ	Biolititický v.	Dismikritický v.

**Dunhamova klasifikace** (Dunham 1962) se na rozdíl od předešlé klasifikace hodí na zevrubný a zjednodušený popis vápenců. Vápence klasifikuje na základě poměru mezi zrny a matrix. Zrnům (klastům) odpovídají alochemy Folkovy klasifikace. Hranice mezi klasty a matrix je stanovena na 20 μm. V základní klasifikaci se uplatňuje přítomnost nebo nepřítomnost mikritu, dále podpůrná struktura matrix a podpůrná struktura či pevná kostra zrn (Tab. 2.5).

Tab. 2.5. Zjednodušená Dunhamova klasifikace vápenců (Dunham 1962).

S mikritem		Bez mikritu	Pevné při sedimentaci (biohermové, stromatolity atd.)
S podpůrnou strukturou matrix		S podpůrnou strukturou zrn	
Pod 10 % zrn	Nad 10 % zrn	S podpůrnou strukturou zrn	
Mudstone	Wackestone	Packstone	Grainstone
			Boundstone

Kukalova klasifikace vápenců (Kukal 1985) vychází z Folka (1959, 1962), je však upravena podle principu převládajících součástí bez ohledu na přítomnost mikritu (Tab. 2.6).

Tab. 2.6. Kukulova klasifikace vápenců (Kukal 1985).

% zrn < mm	Extraklastické vápence	Biodetritické (bioklastické) vápence	Biogenní vápence	Biolitové vápence	Peletové vápence	Agregátové vápence	Oolitické vápence	Intraklastické vápence
90	Mikrit-extraklastické vápence	Mikrit-biodetritické (bioklastické) vápence	Mikrit-biogenní vápence	Mikrit-biolitové vápence	Mikrit-peletové vápence	Mikrit-agregátové vápence	Mikrit-oolitické vápence	Mikrit-intraklastické vápence
50	Extraklast-mikritické vápence	Biomikritické vápence		Biolito-mikritické vápence	Pelmikritické vápence	Agregátomikritické vápence	Oomikritové vápence	Intraklast-mikritické vápence
10	Mikritické vápence							

#### 2.4.4. Technologická klasifikace karbonátových surovin

Technologická klasifikace dělí karbonátové horniny podle obsahu karbonátových minerálů a dalších složek, což následně udává možnosti jejich průmyslového využití. Tyto horniny (především vápence) představují často velmi cennou a mnohdy i zcela nenahraditelnou surovinu (Searle 1935, Čech et al. 1979). Použití alternativních materiálů většinou představuje značné zvýšení provozních nákladů. V cementářství a vápenictví, při odsiřování a v některých dalších výrobcích je často nelze nahradit vůbec (McNally 1998).

Jako **vysokoprocentní vápence** se označují horniny s obsahem  $\text{CaCO}_3$  vyšším než 96 %. Jejich další charakteristickou vlastností je maximální obsah  $\text{MgO}$  do 2 % (Krutský 1983). Využívají se především ve vápenictví k výrobě vzdušného (bílého) vápna, případně jako plnivo (Krutský 1992).

**Vápence přechodného typu** obsahují alespoň 80 %  $\text{CaCO}_3$ , maximálně 2 %  $\text{MgO}$  a zvýšený podíl křemičité a jílovité příměsi (Krutský 1983). Jejich častým rysem je nepravidelné střídání deskovitých a lavicovitých vápencových vrstev s vrstvami jílových břidlic a vložkami rohovců (Čech et al. 1979). Ložiskový význam mají především ty polohy, kde je jen malá přítomnost břidličnatých a rohovcových vložek. Tyto vápence se nejčastěji využívají pro cementářské účely, výrobu stavebního kamene nebo jako drcené kamenivo (Krutský 1992).

**Cementářské a ostatní vápence** obsahují kolem 70 %  $\text{CaCO}_3$  a značné množství nerozpustné jílovité a křemité příměsi, zastoupené 10–30 % (Krutský 1983, Stow 2005). Tyto karbonátové horniny mnohdy představují vhodnou surovinu pro výrobu hydraulického vápna a přírodního cementu. V současnosti se používají hlavně jako základní surovina při výrobě portlandského cementu (Krutský 1992).

Poslední skupinou s nejvýznamnějším zastoupením jílových minerálů jsou **slíny a slínovce**. Jako slín je označován nezpěvněný sediment tvořený směsí jílovité a prachovité frakce s karbonátovou hmotou (Petránek 1963). Zpevněná hornina obdobného složení se označuje jako slínovec. Obsah karbonátové složky se pohybuje v rozmezí 75–40 hm. % (vysokoprocentní slíny/slínovce) a 40–25 hm. % (nizkoprocentní slíny/slínovce) (Vachtl et al. 1952). Slíny a slínovce jsou vyhledávanou surovinou pro výrobu přírodního cementu (Krutský 1992). Slouží taktéž jako korekční surovina (Krutský 1983).

#### 2.4.5. Sekundární suroviny pro výrobu stavebních pojmů

Mezi sekundární suroviny využívané k výrobě anorganických stavebních pojmů patří tzv. latentně hydraulické látky a látky s pucolánovými vlastnostmi. Jako **latentně hydraulické látky** se označují materiály, které při rozmíchání s vodou netuhnou ani netvrdnou, avšak po přidání aktivátoru ve formě oxidu vápenatého ( $\text{CaO}$ ) se vyznačují hydraulickým tuhnutím (Boero 1925, Run Zhang et al. 1988).



**Látky s pucolánovými vlastnostmi** jsou křemičité či hlinitokřemičité materiály, které stejně jako latentně hydraulické látky nemají žádné či jen velmi slabé pojivové vlastnosti (Salvador 1995, Jackson et al. 2010, Celik et al. 2014). V práškové formě ve vodném roztoku však mohou být aktivovány přítomností oxidu vápenatého ( $\text{CaO}$ ), následně hydroxidu vápenatého ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) a vytvářet hydratační produkty (hydratované vápenaté křemičitany), které jsou nerozpustné ve vodě a mají měřitelné mechanické vlastnosti (Malhotra a Mehta 1996). Ty se pak velmi podobají produktům hydratace portlandského cementu (Müller 2005, Hossain et al. 2015).

Pucolány mají svůj název odvozen od již zmiňované oblasti Pozzuoli poblíž Neapole, kde sopečné erupce Vesuvu vytvořily příhodná ložiska pucolánů využívaných již od starověku. Hlavní složkou pucolánů je oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ) a oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zastoupené přibližně 70 %. V pucolánech se dále vyskytuje oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), oxid vápenatý ( $\text{CaO}$ ), oxid hořečnatý ( $\text{MgO}$ ), oxid sodný ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) či oxid draselný ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Podle původu se pucolány dělí na přírodní a průmyslově vyráběné (Charola a Henriques 1999, García et al. 2008).

Přírodní pucolány nejčastěji představují různé produkty vulkanické činnosti: sopečné popílký, sopečný prach vznikající při erupcích a obsahující drobné úlomky hornin, minerálů a ztuhlého magmatu. Patří sem i pemza tvořená pórovitou sklovinou, tufy a tufity (Littmann 1966). Pucolánová reaktivita sopečných sklovin vychází z jejich struktury, chemického složení, jemnosti či vyvrhovací teploty (Shi et al. 2006). Mezi látky s pucolánovými vlastnostmi patří i nevulkanické materiály obsahující amorfni a reaktivní formy  $\text{SiO}_2$ , např. diatomit (sediment z křemitých schránek rozsivek) nebo spongilit (sediment složený z křemitých jehlic hub) (Konta 1973).

Průmyslové pucolány lze rozdělit na vedlejší produkty průmyslové výroby (vysokopecní struska, popílek, křemičitý úlet nebo ocelárenská struska) a materiály s pucolánovou aktivitou vznikající po vypálení (pálený keramický střep, vypálený lupek, popel z rýžových slupek či pálený bauxit) (Shi et al. 2006, García et al. 2008). Nejčastěji bývají využívány různé druhy popílků. Ty vznikají při spalování fosilních paliv, jako vedlejší produkty při výrobě elektrické energie, při spalování uhlí ve vysokých pecích, nebo při tzv. fluidním spalování, kdy je k palivu přidáván sorbent síry (mletý vápenec) (Brandštetr 1994, Brandštetr a Havlica 1996, Lederová et al. 2008). V přítomnosti  $\text{CaO/Ca(OH)}_2$  a vody podléhá skelná fáze popílků pucolánové reakci, jejímž výsledkem jsou hydratované vápenaté křemičitany nerozpustné ve vodě (Shi et al. 2006).

#### 2.4.6. Kvalitativní hodnocení vlastností surovin pro výrobu stavebních pojiv

Využitelnost suroviny pro výrobu stavebních pojiv je dána nejen chemickým (mineralogickým) složením, ale též makroskopickou a mikroskopickou stavbou a distribucí jednotlivých složek (nekarbonátových příměsí) v daném materiálu (např. Moss 1971). Při výpalu hrubších frakcí, jak tomu je při klasické produkci přírodního hydraulického vápna/přírodního cementu, ovlivňuje struktura suroviny rozpínavost vypalovaných kamenů. Dále rozhoduje o pronikání tepla, rozpadavosti suroviny a ovlivňuje plasticitu výsledného produktu (Davey 1961, Walsh a Uracius 2005). Jako vhodný materiál pro klasickou vápenickou výrobu je označována pórovitá surovina bez uzavřených dutin s nasákavostí 0,2–0,5 %. Pokud je pálen příliš hutný materiál, dochází obtížněji k úniku  $\text{CO}_2$ . Naopak silně průlinčivé horniny se vyznačují špatným vedením tepla (Walsh a Uracius 2005).

Makrostruktura a způsob porušení přírodní suroviny může výrazně ovlivňovat technologické vlastnosti vypáleného produktu. Při porušení celistvosti kamene dochází k nadměrnému a nepříznivému rozpadu suroviny a snížení mechanické pevnosti (Davey 1961). Výskyt hrubozrnnějších partií, např. na okraji dutin, mnohdy přispívá k rozpadu kamene během výpalu a následně nestejněmnohé distribuci tepla v peci, která má za následek vznik nedopalů (Böke et al. 2008).

Z pohledu mikrostruktury se pro výpal klasickým vápenickým způsobem nejlépe hodí jemně krystalické nebo celistvě monodisperzní vápence a slínovce. Hrubě krystalické vápence mají lepší parametry vodivosti tepla, avšak dávají menší množství vápna o nižší plasticitě. Výrazný vliv má i disperze zrn a nečistot. U heterodisperzních surovin snadno dochází ke vzniku nedopalů v rámci hrubozrnnějších partií. Naopak u velmi jemnozrnné základní hmoty může docházet k přepálení, a to zejména v partiích s vyšší koncentrací MgO a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z těchto důvodů není vítána přítomnost hrubě krystalických žilek (Totten 1842, Böke et al. 2008).

Využití karbonátové suroviny výrazně ovlivňuje chemické složení (Delatte 2001). Jedná se především o vzájemné poměry hlavních oxidů (oxidu vápenatého – CaO, oxidu křemičitého – SiO<sub>2</sub>, oxidu hlinitého – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, případně i oxidu železitého – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). CaO vzniká rozkladem uhličitanu vápenatého, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jsou zastoupeny v jílových minerálech a dalších nekarbonátových složkách. Během procesu výpalu za teplot nad 1000°C dochází ke vzájemné interakci těchto složek. Výsledkem jsou hydraulické produkty, které se při reakci s vodou vyznačují hydraulickým tuhnutím (Moropoulou et al. 2001). Právě proto jsou oxidy SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> označovány jako hydraulické (Totten 1842, Mertens et al. 2006, Edison 2007, Hanley a Pavia 2008). Kvalitativní hodnocení karbonátových surovin lze vyjádřit pomocí tzv. vápenických a cementářských indexů a modulů, které vyjadřují poměry obsahů (hmot. %) hlavních oxidů zastoupených v surovině. Mezi ně patří:

**Hydraulický index (HI)** (1) byl navržen francouzským inženýrem Louistem J. Vicatem již na začátku 19. století (Spalding 1898, Vicat 1997, Eckel 2005). Jedná se o poměr součtu hm. % hydraulických oxidů SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s podílem hm. % CaO (Tab. 2.7). Podle něj lze suroviny rozlišit na slabě hydraulické, nabývající hodnot HI = 0,1–0,2, středně hydraulické s HI mezi 0,2–0,4 a silně hydraulické, jejichž hodnoty HI leží v intervalu 0,4–1,5. Vyšších hodnot než HI = 1,5 dosahují suroviny pro přírodní cementy (Cowper 2000). Nevýhodou tohoto koeficientu je skutečnost, že nezahrnuje všechny hydraulické oxidy (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a obsahy MgO s MnO. Protože tento index zcela přesně nevystihuje hydraulické vlastnosti daného materiálu, byly zavedeny další indexy (Lea 1970).

**Cementační index (CI)** (2) byl zaveden na začátku 20. století Eckelem. Vedle obsahu CaO, SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vystihuje i obsahy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a MgO, jejichž zastoupení není v HI zohledněno (Tab. 2.7). Hodnota CI se pro slabě hydraulická pojiva pohybuje v rozmezí 0,3–0,5. Pro středně hydraulická mezi 0,5–0,7 a pro silně hydraulická mezi 0,7–1,1 (Lea 1970). Hodnoty vyšší než CI = 1,1 mají přírodní cementy (Eckel 2005). CI je prakticky nejkompexnějším hodnotícím nástrojem pro klasifikaci hydraulických vlastností surovin. Společně s M<sub>H</sub> je taktéž nejpoužívanějším indexem (modulem).

**Vicatův index (koeficient) (VI)** (3) byl stejně jako HI sestaven a prvně použit Louistem J. Vicatem. Jedná se o prostý součet hm. % hydraulických oxidů (včetně MnO) (Tab. 2.7). Pro slabě hydraulické suroviny nabývá hodnot VI = 8–12, střední hydraulicitu vykazují materiály s VI = 15–18. Jako silně hydraulické suroviny jsou podle VI označovány materiály s VI = 20–25. Suroviny pro přírodní cementy mají VI nad hodnotu 25. Suroviny s VI = 12–15 a VI = 18–20 jsou na pomezí slabě/středně hydraulických, resp. středně/silně hydraulických surovin (Vicat 1997).

**Modul (stupeň) sycení vápnem (C<sub>s</sub>)** (4), v anglické literatuře označovaný jako Lime Saturation Factor (LSF), byl odvozen Leaem a Parkerem. Využívá se především pro klasifikaci cementářských surovin (portlandského cementu) (Taylor 1997). Udává množství hydraulických složek ovlivňujících výskyt volného CaO po výpalu suroviny (Elsen et al. 2011a). Je podobný CI, avšak udává poměr hm. % CaO (bez MgO) s hydraulickými oxidy (jejichž koeficienty se navíc mírně liší od koeficientů užívaných v CI) (Tab. 2.7). Jeho mezní hodnotou je C<sub>s</sub> = 1. Pokud je C<sub>s</sub> > 1, ve vypáleném materiálu se vyskytuje volné CaO. V případě, že C<sub>s</sub> < 1, po výpalu není volné CaO přítomno, nově vzniklé fáze jsou nasyceny CaO. U surovin pro výrobu portlandského cementu se C<sub>s</sub> pohybuje v rozmezí 0,85–0,92 (Hlaváč 1981). U přírodních cementů je hodnota C<sub>s</sub> = 1,1–1,7. Silně hydraulické materiály (pro silně hydraulického vápna) mají C<sub>s</sub> = 1,7–3, středně hydraulické C<sub>s</sub> = 3–6. Slabou hydraulicitu vykazují suroviny s C<sub>s</sub> = 6–9. Surovina s C<sub>s</sub> > 9 je vhodná pro výpal vzdušného vápna (Bárta 1961).

Tab. 2.7. Základní vztahy užívané k hodnocení vápencových surovin.

$HI = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO} \quad (1)$	Hydraulický index (HI)
$CI = \frac{2,8 \times SiO_2 + 1,1 \times Al_2O_3 + 0,7 \times Fe_2O_{3(tot)}}{CaO + 1,4 \times MgO} \quad (2)$	Cementační index (CI)
$VI = SiO_2 + Al_2O_3 + MgO + Fe_2O_{3(tot)} + MnO \quad (3)$	Vicatův index (koeficient) (VI)
$C_s = \frac{CaO}{2,8 \times SiO_2 + 1,2 \times Al_2O_3 + 0,65 \times Fe_2O_{3(tot)}} \quad (4)$	Modul (stupeň) sycení vápnem (C <sub>s</sub> )
$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_{3(tot)}} \quad (5)$	Hydraulický (vápenný) modul (M <sub>H</sub> )
$M_s = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_{3(tot)}} \quad (6)$	Křemičitanový (silikátový) modul (M <sub>S</sub> )
$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_{3(tot)}} \quad (7)$	Hlinitanový (aluminátový – tavivový) modul (M <sub>A</sub> )

Pozn. Hodnoty jednotlivých oxidů se dosazují do výše uvedených vzorců v hmot. %.

**Hydraulický (vápenný) modul (M<sub>H</sub>) (5)** se v praxi používá především při přípravě směsných hydraulických pojiv. Lze jej však úspěšně aplikovat i na suroviny přírodního charakteru (Taylor 1997). M<sub>H</sub> je velmi podobný CI. Jedná se o poměr hm. % CaO a hydraulických oxidů (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Tab. 2.7). Nezohledňuje však koeficienty pro jednotlivé oxidy (jako CI). Pro velmi silně hydraulické materiály (přírodní cementy) M<sub>H</sub> nepřesahuje hodnotu 1,7. Silně hydraulické suroviny se vyznačují M<sub>H</sub> v rozmezí 1,7–3. Po výpalu mají nízký obsah CaO a není je nutné před použitím hasit, pouze se melou. Suroviny se střední hydraulicitou nabývající M<sub>H</sub> = 3–6 se po vypálení (během suchého hašení) nerozpadají na prášek, proto je nezbytné je před použitím domílat. Slabě hydraulické suroviny s M<sub>H</sub> = 6–9 se naopak při suchém hašení snadno rozpadají a není nutno je dále mlít. M<sub>H</sub> vyšší než 9 vykazují materiály vhodné pro výrobu vzdušného vápna (bez hydraulických vlastností). Přítomnost hydraulických oxidů zde bývá velmi nízká. Při produkci klasického cementu portlandského typu se využívají suroviny s M<sub>H</sub> = 1,7–2,4 (Hlaváč 1981). Pro M<sub>H</sub> platí, že se vzrůstající hodnotou roste počáteční pevnost, ale také teplota výpalu, sklon k rozpínání, hydratační teplo a náchylnost k chemickým změnám (Bárta 1961).

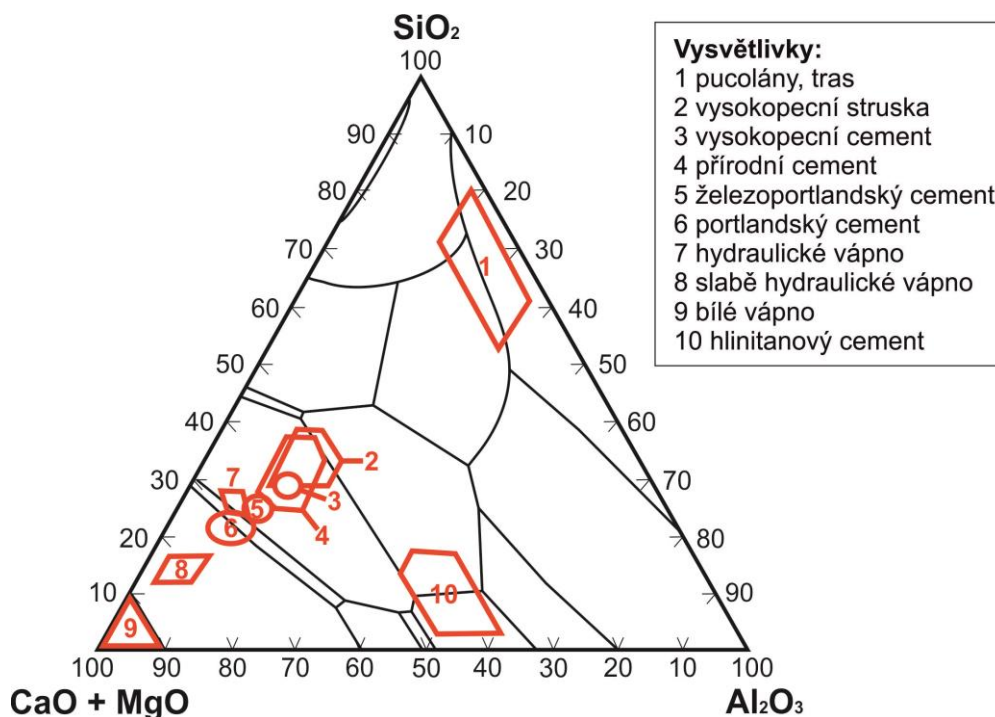
Pro další hodnocení surovin, především pak k sestavování surovinových směsí (mouček) pro umělá stavební pojiva, slouží další dva cementářské moduly, a to silikátový a hlinitanový modul. Nejvíce jsou využívány při výrobě portlandského cementu. Pro hodnocení surovin určených k výrobě hydraulického vápna nebo přírodního cementu se nepoužívají.

**Křemičitanový (silikátový) modul (M<sub>S</sub>) (6)** je dán poměrem hmot. % SiO<sub>2</sub> se součtem hm. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jedná se o poměr mezi hlavními oxidy bez zastoupení CaO (Tab. 2.7). U surovin běžného portlandského cementu dosahuje M<sub>S</sub> hodnot 2,2–2,8 (případně 1,8–3,9). Vyšší hodnoty značí vyšší pevnost a chemickou odolnost, např. vůči mořské vodě. Nevýhodou však je horší slinování vypalované suroviny, pomalé tuhnutí a nízká počáteční pevnost. Nižší M<sub>S</sub> pak značí přítomnost volného CaO (Bárta 1961).

**Hlinitanový (aluminátový – tavivový) modul (M<sub>A</sub>) (7)** je dán podílem zastoupení hm. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tab. 2.7). Udává rozsah teplotního intervalu výpalu (slinovací pásmo). Pro cementářské suroviny nabývá hodnot v rozmezí 1,5–2,9. U některých typů cementu (bílé hlinitanové cementy) však může být výrazně vyšší (Hlaváč 1981). Nižší hodnoty poukazují na malé množství C<sub>3</sub>A ve vypálené surovině, pokles počáteční pevnosti, tekutější taveninu, nižší hydratační teplo a vyšší odolnost vůči

agresivním vodám. Pokud  $M_A$  narůstá, roste s ním i slinovací teplota, hydratační teplo, pevnost a chemická odolnost. Zrychluje se i tuhnutí dané směsi (Bárta 1961).

Chemické složení primárních surovin, výsledných stavebních pojiv (vzdušných i hydraulických) nebo oxidických příměsí (strusek a pucolánů), lze graficky v systému  $\text{CaO} + \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  znázornit pomocí trojúhelníkových (ternárních) diagramů (Taylor 1997, Edison 2007). Ty názorně vyjadřují procentuální zastoupení jednotlivých oxidů. Nejvýznamnějším grafickým znázorněním složení výchozích surovin, hlavních typů stavebních pojiv a jejich korekčních příměsí představuje tzv. Rankin-Wrightův diagram (Obr. 2.3).



Obr. 2.3. Rankin-Wrightův diagram vyjadřující složení výchozích surovin, hlavních typů stavebních pojiv a jejich korekčních příměsí v systému  $\text{CaO} + \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (upraveno podle Hlaváče 1981).

#### 2.4.7. Kvalitativní hodnocení vlastností hydraulického vápna a přírodního cementu

Základní vlastnosti a charakteristiky přírodního hydraulického vápna (NHL) popisuje technická norma ČSN EN 459–1 (722201). Ta uvádí jako nejvýznamnější kritérium pro jeho hodnocení pevnost v prostém tlaku. Podle ČSN EN 459–1 je tak přírodní hydraulické vápno řazeno do tříd podle dosažené pevnosti v prostém tlaku po 28 (7) dnech na slabě (NHL 2), středně (NHL 3,5) a silně hydraulické (NHL 5) (Tab. 2.8).

Tab. 2.8. Typy přírodního hydraulického vápna podle dosažené pevnosti v prostém tlaku dle ČSN EN 459–1 (722201).

Typ přírodního hydraulického vápna	Pevnost v prostém tlaku	
	7 dní	28 dní
NHL 2	-	$\geq 2$ až $< 3,5$
NHL 3,5	-	$\geq 3,5$ až $< 5$
NHL 5	$\geq 2$	$\geq 5$ až $< 15$

Vzdušné či velmi slabě hydraulické vápno nabývá pevnosti v prostém tlaku po 28 dnech do 2 MPa. Přírodní cement se naopak vyznačuje velmi silně hydraulickými vlastnostmi, po 28 dnech pevnost v prostém tlaku dosahuje hodnot vyšších než 15 MPa.

## 2.5. Základní typy hydraulických stavebních pojiv

Anorganická hydraulická pojiva využívaná ve stavebnictví jsou typická svými hydraulickými vlastnostmi, tedy schopností tuhnout ve vlhkém prostředí a pod vodou (Pasley 1838, Charola a Henriques 1999). Vyrábí se výpalem karbonátových surovin, podle jejichž způsobu zpracování rozlišujeme přírodní a umělé typy stavebních hydraulických pojiv (Elsen et al. 2011a).

### 2.5.1. Přírodní hydraulické vápno

Přírodní hydraulické vápno je typ stavebního pojiva, které se vyrábí výpalem přírodní karbonátové suroviny s příměsí křemité hmoty a jílových minerálů za teplot, které nepřekročí mez slinutí (tedy pod 1250°C) (Rai 1964, Hughes et al. 2008, Kurdowski 2014). Na rozdíl od vzdušného vápna se vyznačuje hydraulickými vlastnostmi, tuhne ve vlhku i pod vodou za tvorby nerozpustných produktů (Oates 1998). Hydraulické vápno jako první vědecky popsal Louis J. Vicat. Použil pro něj označení, která lze přeložit jako „hubené“ či „vodní“ vápno (Elsen et al. 2011a). Žádný z těchto názvů se však neujal, pro tento typ vápna se později vžilo označení hydraulické vápno.

Surovina vhodná pro výrobu tohoto pojiva musí obsahovat minimálně 6,5 %, lépe však 10 až 20 % nekarbonátových příměsí obsahující oxidy  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Lanas et al. 2004). Jako výchozí materiál se užívají různé druhy vápenců, dolomitických vápenců či vápnitých slínů a slínovců s obsahem jílových minerálů a různých forem křemene. Homogenita suroviny a rovnoměrné rozptýlení nekarbonátových složek se výrazně odráží na kvalitě výsledného produktu (Boero 1925). Dříve byla tato podmínka považována za méně významnou u hydraulického vápna než u přírodního cementu (Candlot 1906). Případné nehomogenity vedou k tvorbě nedopalů či vyšší koncentraci  $\text{CaO}$ , která je u přírodních cementů nežádoucí. V případě hydraulického vápna je přebytek volného  $\text{CaO}$  odstraněn během procesu hašení (Bianco et al. 2013).

Přírodní hydraulické vápno se vypaluje v šachtových nebo rotačních pecích po dobu 6 až 12 hodin za teplot, při kterých není překročena mez slinutí. Teplota v peci tedy nepřesáhne 1250°C (Gualtieri et al. 2005). Teploty se ale nejčastěji pohybují v rozmezí od 1000°C do 1100°C. Eckel (2005) zmiňuje, že hydraulické vápno je vhodné pálit za vyšších teplot než vápno vzdušné, a to z důvodu lepší interakce jednotlivých složek, které vedou ke tvorbě nových hydraulických fází. Během výpalu dochází k rozkladu uhličitánů  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{MgCO}_3$ . Vzniká tak  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$ , jež reagují s jílovitými a křemítymi složkami suroviny. Dále probíhají reakce známé z výpalu portlandského slínku při teplotách, při kterých dochází k interakci jednotlivých fází bez účasti taveniny. Jejich výsledkem je vznik volného vápna, vápenatých křemičitanů, vápenatých hlinitanů, hlinitokřemičitanů a hlinitoželezitanů. Hlavní novotvořenou hydraulickou fází je  $\beta$ -forma vápenatého křemičitanu larnitu/belitu ( $\text{C}_2\text{SiO}_4$ ) (Lanas et al. 2004). Dále bývá zastoupen wollastonit (CS,  $\text{CaSiO}_3$ ), gehlenit ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) a brownmillerit (celit) ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) (Gualtieri et al. 2005). Často jsou přítomny i vápenaté hlinitany a železitany CA,  $\text{C}_2\text{A}$ ,  $\text{C}_2\text{F}$  a  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (Dibdin 2008). Fáze  $\text{C}_3\text{A}$  vzniká, přesáhne-li výpal teplotu 900°C. Vápenatý křemičitan alit ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) může být ve vypálené směsi taktéž omezeně zastoupen, avšak pouze v malém množství díky lokálnímu zvýšení teploty v peci (Charola a Henriques 1999). Kvůli přítomnosti  $\text{CaO}$  je modul syčení vápnem vždy vyšší než 1 (Bárta 1961). Hydraulická aktivita tohoto typu pojiva je přímo závislá na přítomnosti larnitu/belitu, gehlenitu a dalších křemičitých, hlinitých a železitých sloučenin.

Materiál se po výpalu upravuje hašením a mletím na požadovanou jemnost. Hašení zajišťuje kompletní hydrataci vzniklého  $\text{CaO}$  (Dibdin 2008). Z volného vápna tak vzniká hydratovaný  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – portlandit. Není však žádoucí, aby byly hydratovány i další hydraulické složky. Hašení je spojeno s vývinem tepla a zvětšením objemu. Silně hydraulické vápno není nutné hasit vůbec, svými vlastnostmi se blíží přírodnímu cementu (Lanas et al. 2004). Ve většině případů užití vápna nenastává okamžitě po výpalu. Je proto uloženo na haldách či v sílech, kde za několik dní proběhne kompletní

hydratace volného CaO (Elsen et al. 2011a). Hydraulické vápno lze distribuovat i jako kusové vápno, jehož vyhašení si zajišťuje sám zákazník (Oates 1998, Eckel 2005). V současnosti však hašení probíhá většinou mechanicky přímo ve výrobnách.

Během procesu tuhnutí a tvrdnutí hydraulického vápna probíhají fyzikální a chemické procesy, které vedou ke vzniku podobných produktů jako u portlandského cementu. Vznikají hydratované vápenaté hydrokřemičitany a hydrohlinitany, které vyvolávají ve hmotě strukturní přeměny a tím jí zpevňují (Hlaváč 1981). Jedná se o hydraulické fáze C-S-H, C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> (gehlenithydrát), C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> a hydráty ferritické složky (Vyskočilová et al. 2007). Hydratované sloučeniny vytvoří pevnou a spojitou síť. V této síti uložené částice hydroxidu vápenatého postupně karbonatují tak, jak dochází k difuzi CO<sub>2</sub> ze vzduchu. V konečné fázi obsahuje zatvrdlá hmota CaCO<sub>3</sub>, hydratované vápenaté křemičitany a hlinitany. Přítomný portlandit také postupně zcela zkarbonatuje (Rovnaníková 2004). Specifické vlastnosti hydraulického vápna vedou k nutnosti vytvořit specifické podmínky pro jeho hydrataci. Na jejím počátku je třeba zajistit podmínky vzdušného tuhnutí, později pro zajištění hydratace křemičitnů, aluminátů a dalších hydraulických složek je vhodné umožnit materiálu tuhnout ve vlhku. Pro hydraulické vápno platí úměra, že čím více volného CaO obsahují, tím delší musí být čas jeho uložení na vzduchu (Válek et al. 2012). K plnému využití vazebných vlastností je třeba po celou dobu hydratace křemičitanových složek zabezpečit dostatečnou vlhkost, na což je třeba dbát především u omítek v exteriéru (Svoboda et al. 2004).

Doba tuhnutí hydraulického vápna závisí na stupni hydraulicity, která je odrazem složení výchozího materiálu a obsahu volného CaO. V porovnání s moderními typy cementů je však doba tuhnutí velmi pomalá. Hydraulické vápno začíná tuhnout do 0,5–2 hodin. Celková doba tuhnutí je 8–16 hodin. Silně hydraulické vápno dosahuje vyšší pevnosti obvykle po několika dnech až týdnech. Naopak slabě hydraulické vápno může tuhnout a následně tvrdnout až několik měsíců (Cowper 2000). Plasticita hydraulického vápna je menší než u vzdušného vápna. Rovnoměrnost objemových změn záleží především na obsahu hrubých zrn CaO a obsahu MgO (Taylor 1997).

Přírodní hydraulické vápno obsahující β-formu C<sub>2</sub>S (Iarnit/belit), vyráběné pálením vhodných přírodních surovin, se podle ČSN EN 459–1 označuje jako přirozeně hydraulické vápno a jeho druhy se značí zkratkou NHL („*Natural Hydraulic Lime*“) doplněnou číslicí, udávající třídu podle pevnosti v prostém tlaku v MPa. Přírodní hydraulické vápno se klasifikuje podle hydraulického modulu a pevnosti (Bárta 1961, Hlaváč 1981). Hranicí mezi vzdušným a slabě hydraulickým vápnem je M<sub>H</sub> o hodnotě 9. Hydraulické vápno se následně dělí do tří skupin podle stupně hydraulicity a pevnostních charakteristik. První skupinou je *slabě hydraulické vápno*, jehož M<sub>H</sub> dosahuje hodnot 6–9. Obsah hydraulických složek je 5–10 % a pevnost v prostém tlaku je po 28 dnech ≥ 2 až < 3,5 MPa. Slabě hydraulické vápno je využitelné především v interiérech a krytých exteriérech. *Středně hydraulické vápno* s M<sub>H</sub> = 3–6 a obsahy hydraulických složek 10–15 % nabývá pevnosti v prostém tlaku ≥ 3,5 až < 5 MPa. Používá se převážně v exteriérových aplikacích. Třetí skupina *silně hydraulického vápna* má M<sub>H</sub> = 1,7–3 a obsahuje více než 15 % hydraulických příměsí a po 28 dnech vykazuje pevnost v prostém tlaku ≥ 5 až < 15 MPa. Užívá se pro zatížené aplikace v exteriéru, např. pro komíny nebo podezdívky.

Hydraulické vápno se obecně používá tam, kde jsou vyžadovány vyšší pevnosti, než jakých může dosáhnout vzdušné vápno. Připravují se z něj hutnější malty do suchého či vlhkého prostředí, které vykazují vyšší přílnavost (Pavia a Toomey 2008). Využívá se především na vnější omítky (Válek et al. 2012). V důsledku vyšší pevnosti a odolnosti proti působení agresivních látek z ovzduší má v porovnání s omítkami připravenými ze vzdušného vápna i vyšší životnost (Rovnaníková 2004). Při srovnání s běžným portlandským cementem se hydraulické vápno vyznačuje delší dobou tuhnutí. Kombinuje v sobě mnohé vlastnosti vzdušného vápna i cementu. Má nižší modul pružnosti a nezadržuje ve stavebních konstrukcích vodu (Válek et al. 2012). Hydraulické vápno nalézá významné upotřebení při opravě památek, a to nejen kvůli svým specifickým vlastnostem, ale taktéž

z důvodu šetrnější vazby s původním materiálem (Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005, Příkryl a Šťastná 2010, Elsen et al. 2011b, Příkryl et al. 2011).

### 2.5.2. Umělé hydraulické vápno

Umělé hydraulické vápno se od přírodního hydraulického vápna liší surovinami a způsobem jejich zpracování během výroby (Cowper 2000). Vybraný materiál je uměle směřován, a to tak, aby výsledný produkt odpovídal požadovaným parametrům hydraulicity určenými vybranými indexy a moduly. K výrobě těchto pojiv se nejčastěji využívají různé druhy vysokoprocenních vápenců a směsi korekčních surovin (přírodních či umělých pucolánů), které dodávají potřebné hydraulické oxidy (Charola a Henriques 1999, Taylor 1997, García et al. 2008).

Lze rozlišit dva způsoby přípravy umělého hydraulického vápna. První z nich je příprava surové směsi před výpalem, kdy je k vysokoprocennímu vápenci přidána korekční surovina. Výsledkem je hydraulická směs, která se dále pálí za teplot pod mez slinutí (Gualtieri et al. 2005). Druhým způsobem je pak výpal samotného nehydraulického vápence. Vzniklé kusové vápno je následně mletu společně s vhodnou příměsí, která materiálu dodá hydraulické vlastnosti. Tento způsob výroby umělého hydraulického vápna se podobá produkci antických řeckých a římských hydraulických maltovin, kdy byla využívána směs vápna a pucolánů (sopečných tufů, prachu či hrncířského střepu) (Littmann 1966, García et al. 2008, Velosa a Cachim 2009).

V surovinách pro umělé i přírodní hydraulické vápno je podíl hydraulických oxidů ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) obvykle do 20 % (Lanas et al. 2004) (Obr. 2.3). Shodná je i teplota výpalu pod  $1250^\circ\text{C}$  (Eckel 2005). Umělé hydraulické vápno vyráběné výpalem směsi karbonátové horniny s korekčními surovinami obsahuje volné CaO,  $\beta$ -formu  $\text{C}_2\text{S}$  (Iarnit/belit) a další vápenaté křemičitany, hlinitany, hlinitokřemičitany a hlinitoželezitany (Lanas et al. 2004). Pojiva z vypáleného kusového vápna a přidaných pucolánů obsahují volné CaO a směs reaktivních amorfních křemičitanů, hlinitanů a železitanů, jež při rozmíchání s vodou a reakci s CaO vedou k hydraulickému tuhnutí (Dibdin 2008). Před praktickým použitím se umělé hydraulické vápno hasí stejnými způsoby jako přírodní hydraulické vápno (Pasley 1838, Oates 1998).

Umělé hydraulické vápno se podle stupně hydraulicity a pevnosti v tlaku v MPa dělí na slabě, středně a silně hydraulická. Podle ČSN EN 459–1 je zavedeno doplňkové označení Z pro přirozeně hydraulické vápno s příměsí. Takto označené vápno může obsahovat až 20 % vhodných pucolánových a hydraulických složek. Vápno vyrobené společným mletím vzdušného vápna a hydraulických přísad je normou označováno jako HL (*hydraulic lime*) (Svoboda et al. 2004).

### 2.5.3. Přírodní cement

Jako přírodní cement se označují pojiva vyráběná z přírodních surovin – vápenců, dolomitických vápenců a slínovců, které obsahují minimálně 20 % nekarbonátových příměsí (především jílových minerálů a různých forem  $\text{SiO}_2$ ) (Boynton 1980, Taylor 1997). Název tohoto pojiva tak přímo odráží přírodní, před výpalem neupravovaný charakter suroviny, podobně jako v případě přírodního hydraulického vápna. Suroviny se následně pálí za teplot pod mez slinutí (pod  $1250^\circ\text{C}$ ) (Varas et al. 2005). Stejně jako hydraulické vápno tedy neobsahuje vápenatý křemičitan alit ( $\text{C}_3\text{S}$ ). Přírodní cement se však liší od hydraulického vápna v charakteristice výchozích surovin, hydraulicitou a též průběhem hydratace a rychlostí tuhnutí materiálu (Walsh a Uracius 2005). Nejčastější surovinou pro výrobu těchto pojiv bývají horniny souhrnně označované jako slínovce. Ty obsahují značný podíl jílovité příměsí a vykazují vhodný poměr mezi karbonátovou a nekarbonátovou složkou. Přírodní cement bývá označován též jako „románský“ či „římský“ cement (Vince 2008). To je dáno určitou podobností přírodního cementu a pojiv používanými starými Římany. Toto označení však není zcela přesné,

nebot' Římané vyráběli umělá hydraulická pojiva ze směsi dobře vyhašeného vzdušného vápna a přírodních pucolánů (či keramických střepů) (Weber et al. 2007b, Pavia a Caro 2008). Označení „*Roman cement*“ zavedl roku 1796 James Parker, který vyrobil hydraulické pojivo z kentského vápence, tzv. Parkerův cement (Saikia et al 2010).

Ve vypáleném přírodním cementu je veškerý CaO vázán na nově vzniklé křemičitany, hlinitany a další složky. Pro výpal je tedy nutné vybírat takovou surovinu, jejíž hydraulický modul dosahuje hodnot  $M_H = 1-2$ , lépe však  $M_H = 1,15-1,7$  (Dibdin 2008). Tyto suroviny se vyznačují obsahem  $\text{CaCO}_3$  v rozmezí 60–70 %. Obsah MgO by neměl přesahovat více než 5 %, max. 8 %. Tato složka je při vyšších koncentracích příčinou rozpínání a z něj vyplývajícího snížení pevnosti při aplikaci pojiva (Taylor 1997). V důsledku používání přírodních surovin každý typ tohoto cementu odráží mineralogii a vnitřní stavbu přírodního materiálu, které vedou k širokému rozsahu ve složení a vlastnostech výsledného produktu podobně, jako je tomu u přírodního hydraulického vápna (Oates 1998).

Tradiční výroba přírodního cementu probíhala především v 19. století kontinuálně v šachtových či tzv. Hoffmannových pecích (Hughes et al. 2009). Natěžený a nadrcený materiál byl v peci uložen střídavě s vrstvami uhlí nebo koksu. Doba výpalu se lišila podle obsahu taviv (obsažených v živcích a oxihydroxidech železa), maximálně však trvala 12–20 hodin (Varas et al. 2005). Teplota výpalu se pohybovala od 800°C do 1200°C, nejčastěji však do 1000°C. Byl tak zajištěn optimální rozklad vápence, ale nedocházelo ke slinování materiálu (Válek et al. 2012). Rychlost chlazení byla pomalá (tak jak umožňovalo chlazení pece). Následně byl produkt drcen na jemný prášek, balen a expedován (Hughes et al. 2009).

Složení evropských a amerických přírodních cementů porovnal Gosselin et al. (2009). Podle jeho studie evropské i americké přírodní cementy vykazují velký rozptyl v obsahu CaO,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zastoupení CaO je nejčastěji 40–50 %, obsah  $\text{SiO}_2$  20 % a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  typicky do 10 % (Gosselin et al. 2009). Tyto rozdíly odrážely především odlišnosti v mineralogickém složení využívaných surovin.

Tuhnutí a tvrdnutí přírodního cementu je způsobeno hydratací jednotlivých fází a jejich přechodem do formy pevného roztoku. Vznikají tak hydratované vápenaté křemičitany (CSH fáze) a vápenaté hlinitany (AFm, AFt fáze) (Vyskočilová et al. 2007). Pro tuhnutí přírodních cementů je vhodné, aby v prvních dnech po aplikaci bylo udržováno vlhké prostředí. Zvýšená teplota pak urychlí hydrataci jednotlivých fází i celkový proces tuhnutí a tvrdnutí.

Přírodní cement byl během celého 19. století hojně využíván jak v konstrukčním stavebnictví, tak i jako součást nejrůznějších architektonických prvků. Jeho hlavní použití bylo v dekorační fasádě jako lité ozdoby či tesané kameny a *in situ* aplikované omítky či nivelační prvky (Hughes et al. 2009, Klisińska-Kopacz et al. 2010, Pintér et al. 2014). Kromě vnějších štuků byl používán i jako odolná a trvanlivá vnitřní omítka. Typický přírodní cement se vyznačoval teplou hnědou barvou různých odstínů a rychlým tuhnutím (Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005, Kozłowski et al. 2010).

Elsen et al. (2011a) dělí tato pojiva podle rychlosti tuhnutí na rychle a pomalu tuhnoucí přírodní cementy. Na výrobu rychle tuhnoucích přírodních cementů se používají zpravidla suroviny s obsahem 25 až 30 % nekarbonátové příměsi. Vypalují se za teplot od 1000°C do 1200°C po dobu 12 až 20 hodin. Vyznačují se vysokou rychlostí tuhnutí, která nastává do sedmi minut od rozmíchání a končí obvykle do 30 minut (Royer 2004, Varas et al. 2005). Pro výrobu pomalu tuhnoucích přírodních cementů se užívají suroviny obsahující až 40 % jílové a křemičité příměsi. Vypalují se za nižších teplot, obvykle při 800°C až 1000°C po dobu 6 až 12 hodin. Nástup jejich tuhnutí začíná po 30 minutách od rozmíchání a končí až po několika hodinách (Varas et al. 2005). V některých případech bývají definovány i středně rychle tuhnoucí cementy s nástupem tuhnutí za 7–15 minut (Svoboda et al. 2004).



Pevnost v prostém tlaku všech druhů přírodního cementu by měla po 7 dnech zrání dosahovat hodnoty minimálně 2 MPa, při měření po 28 dnech pak hodnot vyšších než 15 MPa (Šauman 1993). Nárůst pevnosti v tlaku mezi dobou tvrdnutí jeden měsíc a jeden rok se může lišit až několikanásobně. Weber et al. (2007a) dále uvádí, že při uložení ve vlhkém prostředí mohou některé přírodní cementy svojí pevností v tlaku konkurovat i klasickému portlandskému cementu.

#### 2.5.4. Umělé cementy

Uměle vyráběné typy cementů mají v současnosti výsadní postavení mezi stavebními hydraulickými pojivy. Nejvýznamnějším typem je bezesporu slínek tzv. portlandského cementu (běžně označovaného jako p-cement nebo OPC), který je světově nejrozšířenějším a nejpoužívanějším pojivovým materiálem pro přípravu betonu (Taylor 1997, Bye 2011, Kurdowski 2014).

Výroba všech typů umělých cementů spočívá ve výpalu směsi surovin specifického a přesně daného složení. Základem této směsi je karbonátový materiál obsahující významnou příměs oxidů  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Lea 1970). Tyto složky bývají částečně přítomny již v primární surovině, avšak jejich množství je přesně řízeno přidáváním různých typů korekčních surovin do vypalované směsi (Winter 2012). Účinnými složkami většiny typů cementů jsou především sloučeniny oxidů  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hlaváč 1981). Další společnou charakteristikou těchto pojiv je výrobní postup spočívající ve výpalu směsi obvykle nad mez slinutí, tedy na teplotu přesahující  $1250^\circ\text{C}$  (Bárta 1961, Adámek et al. 2007). Za této teploty dochází k rozkladu pevných látek, vzájemným reakcím složek a vzniku slínkových fází. Po výpalu a rychlém ochlazení se z tohoto materiálu jemným mletím získá pojivo požadované kvality (Kreijger 1984, Kurdowski 2014).

V pojmu portlandský cement je zahrnuta řada druhů umělých cementů s modifikovaným složením. Jako první připravil portlandský cement ze směsi vápence, jílovité a křemičité složky Joseph Aspdin. Jeho výrobek byl patentován v roce 1824. První portlandský cement se vyráběl způsobem tzv. dvojitého výpalu. Karbonátový materiál byl nejprve vypálen samostatně a poté smíchán s korekční surovinou. Vzniklá směs byla dále znovu vypalována. Vlastnosti takto vzniklého produktu se blížily rychle tuhnoucímu přírodnímu cementu (Elsen et al. 2011a). Tento typ umělého cementu bývá označován jako „proto-portlandský cement“, a to i vzhledem k používání nižších teplot výpalu než v současnosti. Postup výroby portlandského cementu se nadále zdokonaloval, přičemž postupně narůstala jeho pevnost v tlaku (Blezard 2004, Bye 2011). Isaac Ch. Johnson pak připravil tzv. „meso-portlandský cement“, když dodržoval přesné poměry jednotlivých vstupních surovin a výpalem nad mez slinutí docílil tvorbu alitu ( $\text{C}_3\text{S}$ ) (Hahn a Kemp 1994). Další vývoj ve znalostech a technologickém pokroku pak vedl k produkci portlandského cementu dnešního typu. Ten se vyznačuje kompletní vitifikací páleného materiálu, které bylo docíleno překročením meze slinutí, rychlým zchlazením pálené směsi a velmi jemným mletím zaručujícím vysoký měrný povrch (Avenier et al. 2007). Při výrobě portlandského cementu byly nejdříve používány šachtové pece, které postupně nahradily pece rotační (Blezard 2004).

Základní surovinou pro výrobu klasického typu portlandského cementu jsou vápence či slínovce s příměsí oxidů  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hlaváč 1981). Obvykle se používají vápence obsahující 15–30 % nekarbonátových příměsí. Podle potřeby se surovinová směs dále upravuje, a to buď přidáním korekční suroviny (dodávající do směsi požadované hydraulické oxidy), nebo v případě jejich přebytku obohacením vsázky vysokoprocenním vápencem (Winter 2012). Jako korekční suroviny se nejčastěji využívají skrývka a svrchní zvětralé partie ložiska, vysokopecní struska, popílek, křemičitý úlet, ocelářská struska, bauxit, kyzové výpalky, Fe-rudy či různé druhy přírodních pucolánů (Shi et al. 2006, Pan et al. 2008, García et al. 2008). Výsledná vsázka pak obsahuje 76–78 %  $\text{CaCO}_3$ . Škodlivou složkou při výrobě portlandského slínku je  $\text{MgO}$  v obsazích nad 4 až 6 %, který způsobuje hořčnaté rozpínání a tím i snížení jeho výsledné pevnosti (Škvára 1995b). Nežádoucí je taktéž

přítomnost  $P_2O_5$  nad 0,3 %, která zabraňuje vzniku hydraulicky aktivních fází. Dalšími škodlivinami v cementářské výrobě jsou  $SO_3$ , Pb, Zn, Ba, Hg, F, Mn, sulfidická síra a alkálie (Kreijger 1984, Bye 2011, Winter 2012).

Požadavkem na surovinové směsi je i jejich snadná melitelnost, neboť před výpalem musí být dostatečně jemně namlety (nejlépe 80 % částic do velikosti zrn 90  $\mu m$ ). Dlouhodobými empirickými zkušenostmi se postupně dospělo k optimálnímu složení směsi, z nichž je produkován cement s nejlepšími vlastnosti po stránce průběhu tuhnutí a tvrdnutí, konečných pevností i odolnosti vůči chemickým vlivům (Kurdowski 2014). Chemické složení základní suroviny (zejména poměr složek CaO,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  a  $Fe_2O_3$ ) má zásadní vliv na výsledné vlastnosti vyrobeného cementu. Dále závisí na způsobu tepelného zpracování (v podmínkách vysokoteplotních reakcí), úpravě slínku mletím, popřípadě přidáváním dalších příměsí (Škvára 1994).

Podle způsobu výpalu se rozlišuje mokrý, polosuchý a suchý způsob výroby cementu (Bye 2011). Během mokrého způsobu se směs drtí a homogenizuje ve vodním roztoku. Takto vzniklý kal se následně vypaluje v peci. Naopak během suchého způsobu je směs drcena i homogenizována za sucha a před vstupem do pece sušena a předehřívána. Polosuchý způsob výroby je kombinací obou předchozích, kdy se některé suroviny drtí a homogenizují v roztoku, zbylé pak za sucha bez přítomnosti vody. Obsah vody v materiálu před vstupem do pece se u jednotlivých způsobů výrazně liší. Kaly a suspenze vypalované při mokrému způsobu výroby obsahují 30–40 % vody, suroviny zpracovávané polosuchým procesem obsahují 12–13 % vody a u suchého způsobu přibližně 2 % (Hlaváč 1981).

Po namletí a homogenizaci se surovina zahřívá na teplotu 1430°C až 1450°C, a to přibližně po dobu 35–45 minut. Je tak překročena mez slnutí materiálu, což vede k vysokoteplotním reakcím mezi jednotlivými složkami nejdříve v pevném stavu, později za účasti taveniny (Bárta 1961, Boynton 1980, Hlaváč 1981, Taylor 1997). Výsledkem je heterogenní hmota skládající se zejména z krystalických vápenatých křemičitanů, hlinitanů, železitanů a skelné fáze.

Hlavní minerální fázi ve slínku portlandského cementu je vápenatý křemičitan alit  $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ ) (Jeffrey 1952, Nishi a Takéuchi 1984, Mumme 1995). Alit je nositelem typických vlastností portlandského cementu. Zajišťuje rychlé tuhnutí a vysokou počáteční pevnost (Golovastikov et al. 1975). Pod teplotu 1250°C je tato fáze nestálá a rozkládá se na  $C_2S$  a CaO (Nishi et al. 1985). Tomuto procesu však lze zabránit rychlým ochlazením páleného materiálu. Alit se v klasickém slínku portlandského cementu vyskytuje v množství ~45 % (Bye 2011). Druhou typickou minerální fází je larnit/belit ( $C_2S - 3CaO \cdot SiO_2$ ) (Jost et al. 1977, Jupe et al. 2007). Zajišťuje výslednou pevnost produktu (Tsurumi et al. 1994). Bývá zastoupen v množství ~27 % (Bye 2011). Dalšími fázemi typickými pro portlandský cement jsou vápenatý hlinitan  $C_3A$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ ), zastoupený přibližně 11 % a hlinitoželezitan brownmillerit (celit)  $C_4AF$  ( $C_4AF - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) přítomný zhruba 8 % (Bye 2011). Ty zajišťují vznik hexagonálních krystalů  $C_4AH_{13}$  a  $C_2AH_8$ , tvorbu hydrogranátu a počáteční krystalové kostry (Takéuchi et al. 1980, Jupe et al. 2001, Krüger a Kahlenberg 2005). Zbývajícími fázemi zastoupenými ve vypáleném slínku je volné vápno (CaO), periklas (MgO), skelná a amorfní fáze.

Během výpalu, a to za nejvyšších dosažených teplot, je tavenina zastoupena v množství 20–30 %. Vyšší podíl taveniny by způsoboval nalepování pálené směsi na stěny pece (Kühl 1952). Po výpalu bývají do namletého cementářského slínku přidávány látky upravující jeho výsledné vlastnosti a chování. Nejčastější bývá přidáván sádrovec z důvodu zpomalení rychlosti tuhnutí hydratované směsi (Lea 1970, Boynton 1980, Taylor 1986).

Po smísení s vodou cement tuhne a postupně nabývá na pevnosti (Taylor 1986, Anderson et al. 1994). Tuhnutí a tvrdnutí probíhá za aktivní účasti vody. Reakcí s vodou se původně bezvodé minerální fáze cementu přeměňují na hydratační produkty s chemicky vázanou vodou (Richardson 2008). Vzniká

hydrokřemičitanový gel, který tvoří slupku okolo zrn původního cementu (Taylor 1986, Dibdin 2008). Dále krystalizují hydrokřemičitany a destičkovité krystaly  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , vznikající krystalizací přímo z roztoku (Richardson a Groves 1993, Andersen et al. 2006). Postupně se chemicky naváže všechna přítomná voda, což způsobí, že původní gelová hmota utuhne a zvýší svoji pevnost (Taylor 1986, Richardson 2008).

Podle způsobu použití a požadavků na počáteční a konečné vlastnosti malt a betonů se vyrábějí různé druhy umělých cementů (Škvára 1995b). Nejrozšířenějším typem je zmiňovaný portlandský cement. Podle dosažené pevnosti v tlaku v MPa se dělí do tří pevnostních tříd: 32,5, 42,5 a 52,5 (Pytlík 2000, Bye 2011). Umělé cementy mohou být jednosložkové či směsné. Základem směsných cementů je portlandský slínek, ke kterému jsou v různém poměru přidávány další, převážně hydraulické příměsi (strusky, popílky, přírodní pucolány atd.) (Müller 2005, Pan et al. 2008). Využívání těchto aditivních materiálů vede ke zlepšení požadovaných vlastností, především odolnosti vůči povětrnostním a chemickým vlivům. Díky tomu lze cementy využívat ve specifických aplikacích a ke speciálním účelům, např. jako silniční, síranuvzdorný, hlinitanový, rozpínavý, barnatý, bílý cement nebo cement s nízkým obsahem alkálií (Pytlík 2000).

Produkce umělých cementů dosáhla na našem území maxima v 80. letech minulého století, kdy jeho roční výroba činila téměř 7 Mt. V současné době se v České republice ročně vyrobí přibližně 4 Mt cementu (Starý et al. 2016). V současnosti se výrazně podařilo snížit energetickou náročnost jeho výroby (Svoboda et al. 2004).

## **2.6. Zařízení pro výrobu stavebních pojiv**

### **2.6.1. Úvod**

Způsoby výroby všech typů stavebních pojiv se během staletí výrazně měnily. Tento fakt byl dán především technologickým pokrokem lidstva, získáváním nových znalostí o materiálech využívaných ve stavebnictví, ale i změnami v požadavcích na výsledný produkt. Spolu s vývojem výroby se zdokonalovala i technická zařízení, která sloužila k jejich výrobě. Nejdříve byla používána jen jednoduchá zařízení – jámy, milíře a polní pece, jejichž postupné zdokonalování vedlo k vynálezu a zhotovení moderních šachtových a rotačních pecí, které slouží k produkci stavebních pojiv v současnosti.

Z hlediska kontinuity provozu lze zařízení na výrobu stavebních pojiv rozdělit na periodická a kontinuální. Periodická zařízení nejsou v nynější době používána (Helan a Klement 1960). Příkladem byly jámy, milíře a jednoduché typy zemních šachtových pecí. Po ukončení procesu výpalu bylo nutné ponechat zařízení vychladnout, následně pak odebrat vypálený materiál a připravit na další cyklus (Láník a Cikrt 2001). V kontinuálních pecích probíhá proces výpalu bez přerušování (Helan 1933). Tato zařízení lze rozdělit na pece s postupujícím žárovým pásmem, kde vsázka vápence a vypáleného vápna zůstává na jednom místě peciště (např. kruhové pece), dále na pece, u kterých žárové pásmo zůstává ve stejné části zařízení, posunuje se pouze pálený materiál (pece šachtové a rotační) a na pece umožňující výpal suroviny ve zvířeném stavu (Helan a Klement 1960).

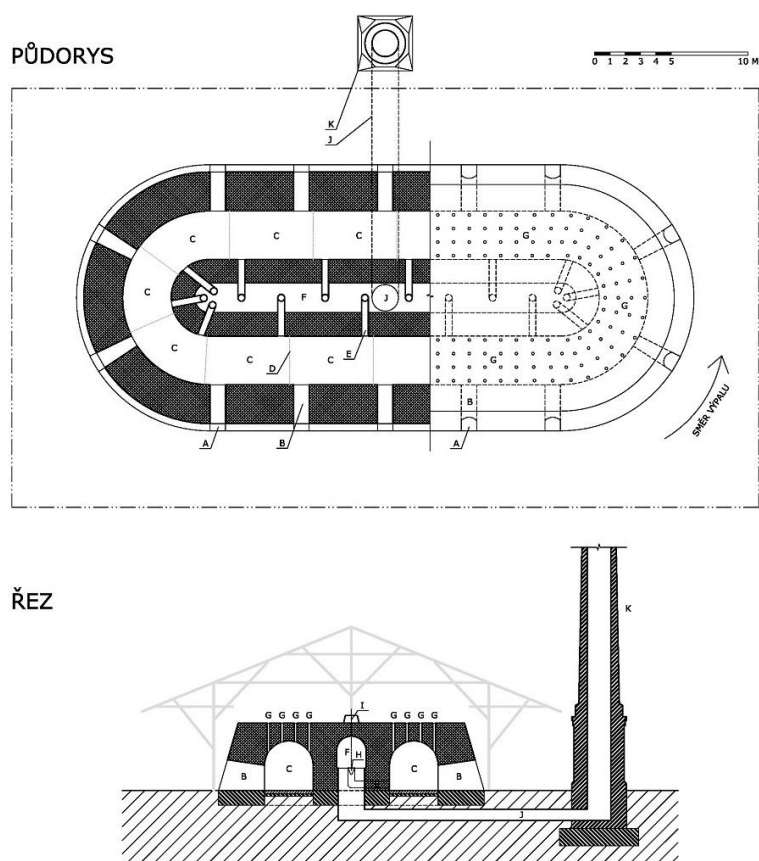
### **2.6.2. Jednoduchá zemní zařízení na výrobu vápna**

Prvními zařízeními na výrobu vápna byly zemní jámy, milíře a později i jednoduché zemní šachtové pece (Láník a Cikrt 2001). Teplotu rozkladu  $\text{CaCO}_3$  (počínající při přibližně  $600^\circ\text{C}$ , dovršenou kolem  $800^\circ\text{C}$ ) bylo možné v těchto technologických prostředcích docílit za použití tehdy běžně dostupných paliv, tedy dřeva, rákosu, nebo později i uhlí (Hill et al. 1992, Holmes a Wingate 1997). Stěny jam a svrchní části pecí byly obkládány kameny, jež nepodléhaly tepelnému rozkladu během výpalu. Jednalo se např. o různé druhy granitoidních hornin. Spáry byly navíc vyplňovány hlínou a jílem,

ktejř tvojil poklop jam a peci i svrchní vrstvu milířů. Ve vrstvě jílu byl vždy vytvořen otvor umožňující odvod kouřových plynů a CO<sub>2</sub> vzniklého rozpadem vápence (Spiropoulos 1985, Wingate et al. 1985). V případě jednoduché zemní šachtové pece bylo na její bázi umístěno topeniště. Nalámaný kámen byl postupně navrstven směrem vzhůru, často byl prokládán dalším palivem, nejčastěji dřevem (Hill et al. 1992). Vrstvení suroviny a paliva bylo prováděno tak, aby vzduch a plyny mohly volně proudit mimo prostor výpalu. Prokládání vsázky bylo nutné provádět i v případě výpalu v jámě či milíři. Celková doba procesu pálení trvala obvykle několik dní (4 až 5 dní). Tato jednoduchá zařízení byla vždy konstruována v blízkosti zdrojů suroviny, nejčastěji přímo v lomech na místě těžby vápence (Kovanda et al. 2001). Vápno z jam a milířů bylo měkce pálené, teploty zde nepřesahovaly 1000°C (Láník a Cikrt 2001). Často obsahovalo zbytky neshořeného paliva a popel. V případě topení dřevem bývaly často přítomny i kousky dřevěného uhlí. Vápno ze zemních šachtových pecí mohlo být i tzv. tvrdě pálené, neboť dosažené teploty v těchto zařízeních mohly přesahovat 1000°C (Helan a Klement 1960).

### 2.6.3. Kruhové pece

Výrazný technologický pokrok ve výrobě vápna i cihel, znamenal vynález kruhové pece berlínským stavitelem Friedrichem Eduardem Hoffmannem (Fiala 1926). Pece, nejprve kruhového, později protáhlého půdorysu (Fidler 1879, Obr. 2.4) byly nejprve využívány pro výpal cihel, po zdokonalení v druhé polovině 60. let. 19. století též pro výpal vápna. Na území dnešní České republiky byla první kruhová pec postavena v roce 1868 v Přerově (Helan 1933).



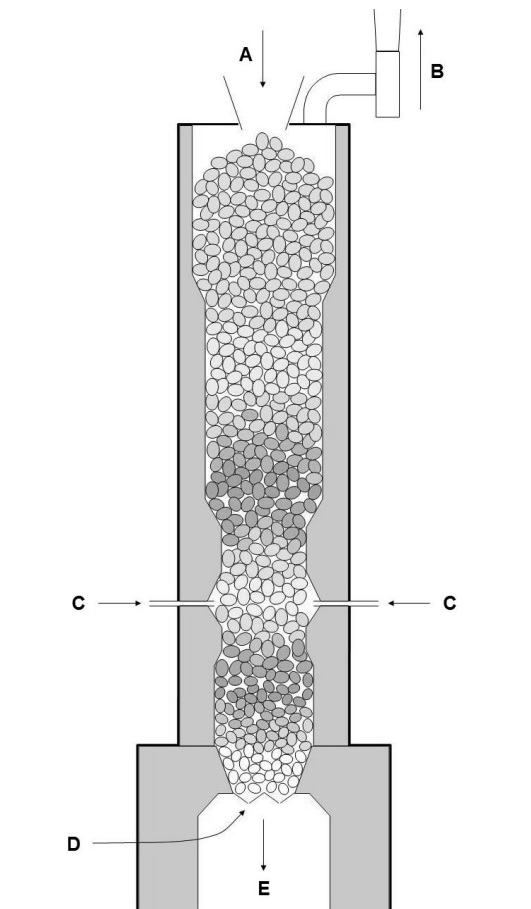
Obr. 2.4. Schéma kruhové pece: A – vstup do komory, B – manipulační otvor, C – vypalovací komora, D – zásuvky, E – kouřový odtah, F – kouřový kanál, G – sypáky (vhozy paliva), H – zvonová uzavírka (zvon), I – uzávěr kouřového odtahu, J – kouřovod, K – komín (upraveno podle: Cihlářství, historie a technologie výroby cihel 2016).

Peciště tvořil souvislý kanál, který zajišťoval nepřetržitý postup ohně (Obr. 2.4). Zdivo pece mělo v určitých vzdálenostech vyvážecí a zavážecí otvory, které rozdělily pec na několik komor (Fidler 1879). Každá komora pak měla odtahový otvor pro odvod spalin ústící do centrálního sběrače. Palivo se do pece přikládalo otvory v klenbě – sypáky, které se uzavíraly litinovými poklopy (Fiala 1926). Pod sypáky byly z pálené suroviny vystavěny topné šachtice, ve kterých se vsypávané palivo spalovalo (Helan 1933). Předehřívací pásmo bylo od komor, ve kterých probíhalo zavážení či vyvážení, odděleno přepážkami (Fidler 1879). Velkou nevýhodou kruhových pecí byla namáhavá ruční práce v horkém a prašném prostředí.

#### 2.6.4. Šachtové pece

Nejosvědčenějším typem pecí na výpal vápence, se postupem času staly zděné šachtové pece, které se vyvinuly z polních trychtýřovitých pecí. Nejstarší šachtové pece na našem území byly vybudovány v Železném Brodě v letech 1865 až 1867 (Helan a Klement 1960). Kvůli svému typickému tvaru byly označovány také jako „cylindrovky“ nebo „pacoldovky“; podle profesora české techniky Jiřího Pacolda, který tento typ pecí výrazně zdokonalil. Po jeho inovaci bylo možné pálit i netříděný vápenec (Helan 1933). Z dříve četných šachtových pecí se jako jedna z mála dochovala v lomu „Na dolech“ na pomezí Velké Chuchle a Slivence. Dnes je chráněnou technickou památkou (Kovanda et al. 2001).

Výpal vápence v tomto typu pece probíhal vždy kontinuálním procesem. Šachtové pece lze detailněji dělit podle způsobu vytápění na pece s vnějším a vnitřním topením (Fidler 1879). V peci s vnějším vytápěním postupovala pálená surovina od horní násypky svisle do spodní části pece (Obr. 2.5).



Obr. 2.5. Schéma šachtové pece s vnějším topením: A – vstup suroviny, B – odsávání spalin, C – topeniště, vstup paliva, D – nasávání vzduchu, E – výstup vypálené suroviny (upraveno podle: Cihlářství, historie a technologie výroby cihel 2016).

Průměr pece byl z důvodu dobrého vypalování při kruhovém průřezu topeniště široký maximálně 2,5 m (Helan a Klement 1960). Přibližně v 1/3 výšky pece se nacházela topeniště s vodorovnými rošty na spalování paliva, obvykle dřeva nebo uhlí (Obr. 2.5). Samostatně stojící pec měla obvykle tři topeniště. V případě dvou vedle sebe stojících pecí se využívalo čtyř topenišť (z toho dvou společných pro každou pec) (Fidler 1879). Vzduch potřebný ke spalování byl nasáván přes popelníky topenišť. Vyhrabávané vypálené vápno mělo značnou teplotu (kolem 800°C) (Helan a Klement 1960). Doba výpalu v tomto typu pece byla 6 až 20 hodin. Produktem bylo tzv. měkce až středně pálené vápno.

Pece s vnitřním vytápěním se v současnosti plní střídavě vrstvou koksu a suroviny, případně jejich směsí. Nejlepší výsledky výpalu vykazují právě směsi paliva a suroviny, kdy je navíc splněna podmínka pálení hrubších kusů uprostřed pece a jemnějšího materiálu u okraje. Navíc je nutné zabránit přímému kontaktu koksu a vyzdívký pece (Rovnaníková 2004).

Nejvíce využívaným typem šachtových pecí jsou však pece s plynovým vytápěním, např. pece konstrukce Maerz. Jedná se o moderní a vysoce automatizovaná zařízení s flexibilním a kontrolovaným procesem výpalu. Pracují s umělým tahem, který zajišťuje rovnoměrné prohořívání pálené suroviny. Vyznačují se též velmi dobrou tepelnou bilancí. Hořáky plynové pece mohou být konstruovány tak, že přivádějí do pece pouze plyn. Veškerý spalovací vzduch prochází přehřívacím pásmem (Fidler 1879). Plyn vedený dovnitř pece začne hořet až po styku s horkým vzduchem. Jiné konstrukce jsou provedeny tak, že část spalovacího vzduchu se přivádí hořáky společně s plynem. Surovina se v těchto pecích pálí maximálně 18 hodin. Produktem je vysoce reaktivní vápno s nízkým obsahem nedopalu.

#### 2.6.5. Rotační pece

Výrazný pokrok ve výrobě stavebních pojiv znamenal vynález rotační válcové pece, patentované roku 1903 známým americkým vynálezcem Thomasem Alvou Edisonem (Davey 1961). Rotační válcová pec byla původně určena především na výrobu cementu, avšak od 60. let 20. století byl tento typ pece ve světě, později i v tehdejší Československu, zaváděn rovněž při výrobě vápna (Blezard 2004).

Rotační válcové pece zajišťují vysokou produktivitu výroby, kvalitní výpal suroviny, mají velmi dobrou tepelnou bilanci, umožňují přehřívání vsázky a využití mnoha typů paliva (Adámek et al. 2007). Výpal suroviny při výrobě vápna trvá přibližně 5 hodin, při cementářské produkci 35–45 minut. Lze je používat při suchém, polosuchém i mokřím způsobu výroby cementu. Výpal suroviny pomocí rotační válcové pece probíhá v pomalu se otáčejícím, lehce skloněném válci. V něm teplota postupně vzrůstá, při výpalu cementu až na 1450°C (Bárta 1961, Hlaváč 1981, Taylor 1997). V části pece s nízkou teplotou dochází k tepelnému rozkladu vápence, v oblasti s vyšší teplotou pak při výpalu cementářského slínku ke vzájemným reakcím a tvorbě nových křemičitanových, hlinitanových a železitanových fází (Boynton 1980). Celková délka rotačních válcových pecí se obvykle pohybuje od 80 do 150 m.

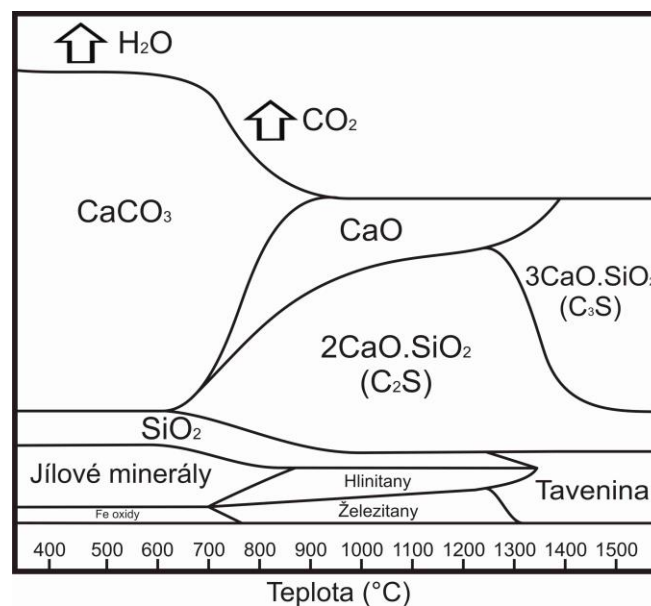
### 2.7. Procesy probíhající při výrobě, zpracování a aplikaci přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu

#### 2.7.1. Procesy probíhající při výpalu přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu

Během výpalu přírodní suroviny obsahující nekarbonátové příměsi (jílové minerály a křemičité složky) dochází k řadě reakcí, které lze podle druhu a příslušného teplotního intervalu vymezit do tří oblastí. Do teploty 200°C probíhá odpařování mechanicky vázané vody a vysušování suroviny (Lea 1970). Mezi 200°C až 800°C dochází ke ztrátě chemicky vázané vody, dehydroxilaci, rozkladu

jílových minerálů na amorfní alumosilikáty a počátku vzniku nových fází (Boynton 1980). Za teplot nad 800°C pak probíhá dekarbonizace a reakce vedoucí ke vzniku vápenatých křemičitanů, hlinitanů a železitanů (Taylor 1997).

Následkem zvýšené teploty dochází k disociaci kalcitu ( $\text{CaCO}_3$ ) na oxid vápenatý ( $\text{CaO}$ ) a oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ) (Oates 1998) (Obr. 2.6). Vlastní rozklad  $\text{CaCO}_3$  probíhá nejdříve termickou expanzí na počátku dekarbonace (Hill et al. 1992, Cowper 2000). Na povrchu zrn vznikají malé krystalky  $\text{CaO}$  a následně se proces rozšiřuje na celý povrch páleného materiálu (Dibdin 2008). Později probíhá pod povrchem zrn, kde krystalizuje  $\text{CaO}$  o velikosti cca 1  $\mu\text{m}$ . Oxid uhličitý uniká vytvořenou vrstvou  $\text{CaO}$ , která vzniká úměrně podle rychlosti difúze  $\text{CO}_2$  a rychlosti nukleace  $\text{CaO}$  (Oates 1998). Následkem růstu krystalků  $\text{CaO}$  dochází ke zmenšování objemu pórů, což vede ke snížení reaktivity. Během výpalu dochází k přeměně šesterečné soustavy  $\text{CaO}$  na krychlovou (Rodriguez-Navarro et al. 2009). Při nižších teplotách výpalu (do 900°C) se nově vzniklá zrna obvykle zvětšují termickou expanzí (Boynton 1980). Při zvýšení teploty nad 1200°C se objem zmenšuje, což je doprovázeno snižováním pórovitosti a zvyšováním objemové hmotnosti (Hill et al. 1992).



Obr. 2.6. Diagram fázových změn probíhajících při výpalu suroviny obsahující nekarbonátové příměsi (Al–Si–Fe minerály) se zastoupením jednotlivých složek v daných teplotních intervalech (upraveno podle Edisona 2007).

Během výpalu surovin obsahujících nekarbonátové příměsi dochází k reakcím jednotlivých složek v pevném stavu. Reagují především produkty rozkladu  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{MgCO}_3$ , tedy  $\text{CaO}$  (C) a  $\text{MgO}$  (M) a hydraulické oxidy  $\text{SiO}_2$  (S),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (F) (Rai 1964, Eckel 2005). První novotvořenou minerální fází vznikající reakcemi mezi  $\text{CaO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je vápenatý hlinitan CA. Objevuje se za teplot od 550°C do 600°C (Lea 1970). Často vzniká i  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , a to reakcí  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s volným  $\text{CaO}$ . Tato fáze je však metastabilní a zpravidla nad teplotou 900°C přechází na  $\text{C}_3\text{A}$  (Weber et al. 2007a). Za zvýšené teploty začíná reakcemi mezi  $\text{CaO}$  a  $\text{SiO}_2$  vznikat vápenatý křemičitan wollastonit (CS,  $\text{CaSiO}_3$ ). Jednou z nejvýznamnějších fází ve vypáleném materiálu je vápenatý křemičitan larnit/belit  $\text{C}_2\text{S}$  ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) (Lanas et al. 2004). Ten začíná vznikat při vhodném poměru  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  již za teplot kolem 700°C a je významným nositelem pevnostních vlastností hydraulického vápna či přírodního cementu. Rychlost reakcí mezi  $\text{CaO}$  a hydraulickými oxidy se zvyšuje s narůstající teplotou. Dalšími reakcemi mezi oxidy vznikají vápenaté křemičitany gehlenit ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) a spurrit ( $\text{C}_5\text{S}_2$ ), vápenatý hlinitoželezitan brownmillerit – celit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) a vápenatý železitan  $\text{C}_2\text{F}$  (Glasser 1973, Goswami et al. 1989, Bolio-

Arceo a Glasser 1990, Gualtieri et al. 2005). Nad teplotu 1200°C se ve vypalované směsi začíná objevovat tavenina, v případě výpalu nad 1250°C i vápenatý křemičitan alit ( $C_3S$ ,  $Ca_3SiO_5$ ).

Pro výpal surovin obsahujících hydraulické oxidy platí, že čím více nekarbonátových složek surovina obsahuje, tím více volného vápna se váže na dané oxidy (Searle 1921, Rai 1964, Eckel 2005). Zpomaluje se tak rychlost hašení a dochází k nárůstu hydraulických vlastností. Pro přírodní cement je pak typický minimální přebytek volného CaO (Dibdin 1998). Vysoký přebytek  $Fe_2O_3$  se nepříznivě projevuje během výpalu tvorbou spečeného materiálu s nízkou reaktivitou, který má navíc negativní vliv na vyzdívku pecí. Stejně tak i vyšší obsah uhličitanu hořečnatého ( $MgCO_3$ ) v pálené surovině negativně ovlivňuje kvalitu výsledného hydraulického pojiva (Taylor 1997). Vysoká koncentrace hořčíku ve formě periklasu může způsobit pozdní objemovou nestálost (Dibdin 1998). Na rozdíl od  $CaCO_3$  se  $MgCO_3$  během výpalu počíná rozkládat již za teplot kolem 500°C; plně disociace je dosaženo až kolem 900°C (Rodríguez-Navarro et al. 2012). Reaktivita vzniklého periklasu (MgO) se podobně jako v případě CaO s narůstající teplotou snižuje (Cowper 2000). Při teplotě 1200°C až 1300°C vzniká tzv. „mrtvě“ pálený MgO, který prakticky nereaguje s vodou.

Složení, krystalická struktura a vlastnosti přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu jsou významně ovlivněny maximální teplotou dosaženou během výpalu. S jejím nárůstem se snižuje obsah kalcitu, klesá obsah volného  $SiO_2$  i obsah amorfního podílu (Lea 1970). Proces dekarbonizace  $CaCO_3$  kromě teploty výrazně závisí na parciálním tlaku  $CO_2$  v okolí. Při nízkých teplotách není rozklad  $CaCO_3$  možný, neboť disociační tlak je příliš malý (Pasley 1838). Disociace nastává až v případě, kdy je disociační tlak vyšší než parciální tlak  $CO_2$  v okolním prostředí. Od teploty 880°C tlak  $CO_2$  převyšuje parciální tlak  $CO_2$  v atmosféře. Rozklad  $CaCO_3$  proto probíhá velmi intenzivně. Nad teplotu 900°C se pak rychlost rozkladu zvyšuje třicetinasobně (Hlaváč 1981). Rozklad  $CaCO_3$  lze navíc urychlit snížením koncentrace  $CO_2$  nad povrchem materiálu. To lze provést jeho odsávaním (zajištěním dostatečného tahu pece), nebo jeho redukcí na oxid uhelnatý (CO). Rychlost rozkladu též závisí na velikosti zrn vypalované suroviny a jejich fyzikálních parametrech (Helan a Klement 1960). Hutné a hrubě krystalické vápence se rozkládají obtížně, neboť je ztížen únik  $CO_2$ . Při vyšších teplotách výpalu ale obvykle dohází následkem vysokého parciálního tlaku  $CO_2$  k vytvoření trhlin zajišťujících jeho únik (Lea 1970). Snadnější rozklad nastává u pórovitých vápenců, jejichž póry dovolují snadný únik  $CO_2$  a nukleaci CaO uvnitř jednotlivých zrn. Rozkladná teplota  $CaCO_3$  je dále ovlivněna obsahem oxidů  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  a  $Fe_2O_3$  (Rai 1964). Jejich přítomnost ve vypalované surovině snižuje teplotu rozkladu  $CaCO_3$ . Klenner et al. (1980) a Lanás et al. (2005) zmiňují, že nejvyšší reaktivitu s vodou vykazuje vápno vypálené za teplot kolem 900°C. Podle Moropoulou et al. (1996) platí, že optimální výpal vápencové suroviny by měl být prováděn za teplot od 1000°C do 1200°C za dostatečně rychlého odvádění vznikajícího  $CO_2$ . Při překročení teploty 1400°C nastává zvýšení objemové hmotnosti, silné snížení pórovitosti a pokles reaktivity s vodou. Vzniká tak tzv. přepálené vápno (Holmes a Wingate 1997).

### 2.7.2. Proces hašení přírodního hydraulického vápna

Přírodní hydraulické vápno s nižšími obsahy hydraulických oxidů je nutné stejně jako vzdušné vápno před praktickým použitím ve stavebnictví vyhasit, tedy převést volně obsažený CaO na hydratovanou formu – hydroxid vápenatý ( $Ca(OH)_2$ ) (Lea 1970, Hlaváč 1981). Hašení je nezbytné provádět pro takové materiály, jejichž modul (stupeň) sycení vápnem je  $C_s \leq 3$  (tedy některá středně hydraulická, slabě hydraulická a vzdušná vápna). U silně hydraulického vápna nebo přírodního cementu se hašení neprovádí. Tyto suroviny mají velmi nízký, případně téměř nulový přebytek volného CaO (silně hydraulické vápno:  $C_s = 1,7-3$ , přírodní cement:  $C_s = 1,1-1,7$ ). Tato pojiva se před použitím pouze melou na dostatečnou jemnost (Bárta 1961, Hlaváč 1981).



Rychlost hašení se určuje podle rychlosti reakce suroviny s vodou (podle rychlosti uvolňování tepla při hašení – nárůstu teploty v systému vápno – voda) (Gachová 2003). Rychlou reakcí do 3 minut se vyznačuje měkce pálené vápno s malou objemovou hmotností a vysokou pórovitostí. V provozních podmínkách probíhá jeho výpal do teploty 1000°C (Boynton 1980). Méně aktivní tvrdě pálené nebo slabě hydraulické vápno má pomalejší reakci s vodou (obvykle kolem 8 minut a déle). Ve srovnání s měkce páleným vápnem má vyšší objemovou hmotnost a menší měrný povrch. Tvrdě pálené vápno vzniká za teplot nad 1000°C (Pasley 1838, Rovnaníková 2004).

Hašení měkce páleného vápna probíhá obvykle v hasnici (karbu), tedy nádobě určené k hašení, kam se za stálého míchání vhadzuje vypálený materiál. Tento typ hašení probíhá v nadbytku vody oproti stechiometrickému množství (Gachová 2003). Méně reaktivní tvrdě pálené vápno se hasí skrápěním vodou. Příliš velké množství vody by vedlo k nedostatečnému vývinu tepla a k jeho tzv. „utopení“. Tímto způsobem probíhá i hydratace slabě hydraulického vápna (Helan a Klement 1960).

### 2.7.3. Tuhnutí a tvrdnutí přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu

Tuhnutí a tvrdnutí přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu probíhá hydratací vápenatých křemičitanů a dalších minerálních fází vzniklých výpalem a jejich postupným přechodem do formy pevného roztoku (Vyskočilová et al. 2007). Hlavním produktem jsou hydratované vápenaté křemičitany, hlinitany a hlinitoželezitany (CSH, AFm či AFt) (Škvára 1994). Tyto složky postupně vytvářejí vzájemně propojenou vnitřní síť. V hydraulickém vápnu obsahujícím volný CaO navíc dochází ke karbonataci portlanditu ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), který se taktéž podílí na vzniku pevné struktury materiálu (Rovnaníková 2004).

Doba tuhnutí je pro jednotlivé typy přírodních hydraulických pojiv značně rozdílná a silně závisí na jejich složení. Počátek tuhnutí nastává pro hydraulické vápno během 0,5 až 2 hodin; přírodní cement tuhne mnohdy již po 20 minutách (Cowper 2000). Celková doba tuhnutí některých typů slabě hydraulického vápna může trvat i 1 měsíc, obvykle však doba tuhnutí končí po 1 až 2 dnech. Přírodní cement tuhne nejpozději do 24 hodin od rozmíchání (Royer 2004, Varas et al. 2005).

V prvních dnech tuhnutí přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu je vhodné zajistit dostatečně vlhké prostředí, a to z důvodu celkové hydratace všech minerálních fází. Stejně tak i zvýšená teplota (obdobně jakou u portlandského cementu) výrazně urychlí průběh všech reakcí a tím i zkrátí celkovou dobu tuhnutí (Šauman 1993, Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005, Vyskočilová et al. 2007).

### 2.7.4. Vliv tuhnutí a tvrdnutí na mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti stavebních pojiv, zpravidla vyjadřované pevností v prostém tlaku či pevností za ohybu, patří k nejdůležitějším funkčním vlastnostem stavebních pojiv. Jednotlivé typy pojiv se samozřejmě od sebe liší mezními hodnotami, jichž mohou dosáhnout; liší se však také časem, v nichž je těchto hodnot dosahováno. Celková doba zrání přírodních hydraulických pojiv se proto výrazně liší od běžného portlandského cementu.

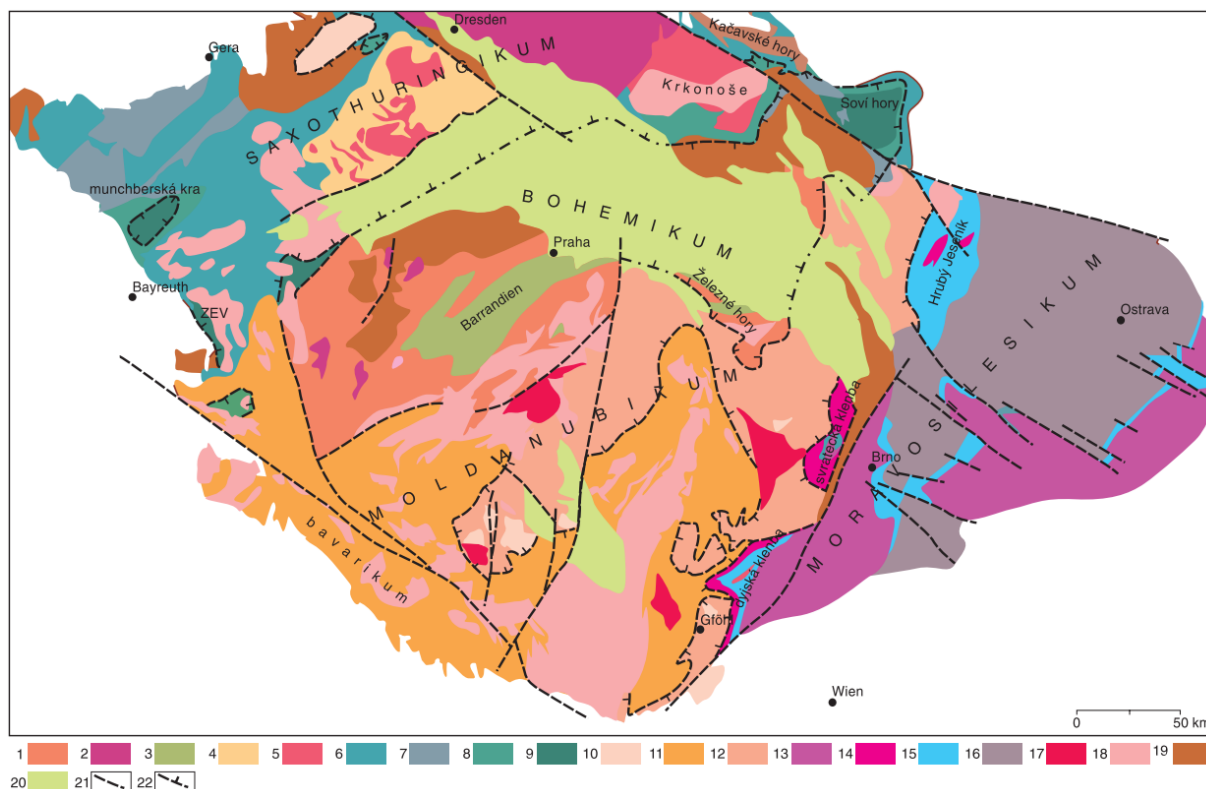
S ohledem na převládající alit se pevnostní charakteristiky běžného portlandského cementu přiblíží konečným hodnotám na více než 60–70 % již po 28 dnech tuhnutí a tvrdnutí, přičemž nejdynamičtější nárůst pevnosti se odehrává během prvních 7 dní (Šauman 1993). Naproti tomu malty či betony s přírodním hydraulickým vápnem jsou známy tím, že během prvních 28 dní tuhnutí a tvrdnutí nemusí dosáhnout ani 50 % konečné pevnosti. Řada dříve provedených experimentálních prací proto odkazuje na nutnost stanovovat vývoj pevnostních charakteristik maltových směsí s přírodním hydraulickým vápnem v mnohem delším časovém úseku (Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005, Costigan et al. 2015).



### 3. GEOLOGIE A VÝBĚR MATERIÁLU NA EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUM

#### 3.1. Stručný přehled geologického vývoje území České republiky

Na geologické stavbě území České republiky se podílejí dvě základní jednotky: Český masiv a vnější okrajová část Západních Karpat (Chlupáč et al. 2002). Český masiv (Obr. 3.1) je zbytkem rozsáhlého variského (hercynského) horstva vyvrásněného před 380–300 miliony lety (Franke 1989). Obsahuje horniny prekambriického a paleozoického stáří, které byly později částečně překryty pozůstatky kontinentální i mořské sedimentace (Suk 1984).



Obr. 3.1. Zjednodušená geologická mapa území Českého masivu s vyznačením jednotlivých stavebních jednotek (upraveno podle Matte et al. 1989 a Kachlíka 2003). Vysvětlivky: *Tepelsko-barrandienská oblast (středočeská oblast, bohemikum)*: 1 svrchnoproterozoické sedimenty a vulkanity, 2 prevariské (kambro-ordovické) magmatity, 3 staropaleozoické sedimenty a vulkanity (kambrium a devon). *Sasko-durynská oblast (saxothuringikum)*: 4 svrchnoproterozoické metasedimenty, 5 kadomské metagranity (ortoruly), 6 paleozoické metasedimenty (kambrium – devon), 7 spodnokarbonský flyš (kulm), 8 spodní část allochtonních jednotek tvořená epizonálně metamorfovanými sedimenty, baziky a ultrabaziky, 9 silně metamorfované jednotky allochtonních komplexů v saxothuringiku a moldanubiku, 10 granulitové komplexy s masivy ultrabazických plášťových hornin. *Moldanubická oblast (moldanubikum)*: 11 silně metamorfované vulkanosedimentární komplexy proterozoického až paleozoického stáří, 12 allochtonní silně metamorfované komplexy s relikty vysokotlakých hornin. *Moravsko-slezská oblast (moravosilesikum)*: 13 kadomský fundament brunovistulika (kadomské granitoidy a jejich metamorfní plášť), 14 kadomské ortoruly moravosilesika, 15 devonské až spodnokarbonské platformní i zvrásněné vulkanosedimentární formace moravosilesika a brunovistulika, 16 visézska až namurská klastika variského flyše s přechodem do slabě deformovaných sedimentů variské předhlubně. *Variské granitoidy*: 17 melanokráttní žuly a syenity (durbachity), 18 tonality až granity, 19 permokarbonské platformní sedimenty, 20 mladší platformní pokryv, 21 významné zlomové linie, 22 příkrovové násuny.

Nejstarší dochované horniny Českého masivu vznikly již v mladším prekambriu – proterozoiku. Jedná se o nesouvislé sledy mořských sedimentů, vulkanických produktů a plutonických hornin různého stupně přeměny (Cháb 1993). Z období staršího paleozoika (kambria) se zachovaly zejména ve středních Čechách mořské sedimenty a vulkanity (Kukal 1985, Chlupáč et al. 1998). Během ordoviku až spodního devonu probíhala rozsáhlá mořská sedimentace, jejíž nejzachovalejší

záznamy s množstvím fosílií se nacházejí v oblasti středočeského Barrandienu (Havlíček 1981). Ve svrchním devonu a karbonu probíhalo již zmiňované variské vrásnění, během něž se utvářely rozsáhlé komplexy magmatických a metamorfovaných hornin (Franke 2000). Z hornin mladšího paleozoika – karbonu a permu – se zachovaly převážně sedimenty jezerních pánví (Havlena a Pešek 1980). Mesozoické horniny jsou zastoupeny uloženinami mořské křídové transgrese (Čech et al. 1980). Během terciéru vzniklo především v severozápadních Čechách několik vulkanických center a sedimentačních pánví (Malkovský 1975). V kvartéru pak došlo k dotvoření reliéfu do dnešní podoby (Ložek 1968).

Pro část Západních Karpat zasahujících na naše území byly určující především alpínské horotvorné procesy probíhající během mesozoika a terciéru (Kováč a Plašianka 2003). Nejtypičtějšími horninami jsou paleogenní a neogenní mořské sedimenty flyšového rázu (Maheľ 1986).

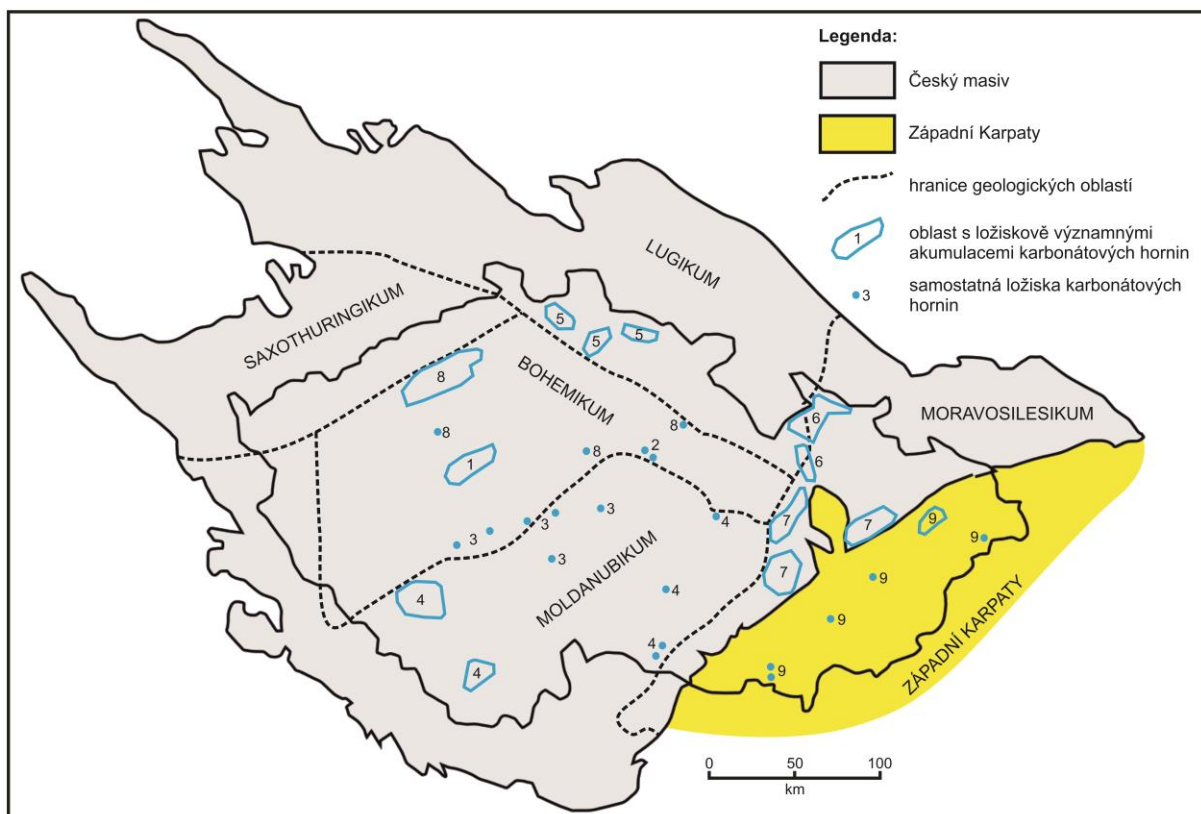
### 3.2. Výskyt ložisek karbonátových hornin na území Českého masivu a Západních Karpat

Během dlouhotrvajících vnitřních a vnějších geologických pochodů vznikla na území České republiky řada nejrůznějších horninových typů. Mezi nimi jsou zastoupeny i karbonátové horniny, tedy horniny s převládajícím obsahem karbonátových minerálů (Kukal 1985). Jedná se především o různé druhy vápenců, případně i dolomitů, které představují významnou surovinu pro řadu průmyslových odvětví.

Výskyt karbonátových hornin v České republice je vázán především na sedimentární prostředí paleozoických pánví (silur-devon), mesozoických pánví (stáří svrchní křídly) a v předpolí Západních Karpat na flyšové sedimenty svrchní jury. V oblastech moldanubika, saxothuringika, lugika, moravosilesika i v dalších jednotkách byly paleozoické sedimentární horniny, mezi nimi i vápence silurského a devonského stáří, postiženy metamorfními přeměnami způsobenými variskými horotvornými procesy (svrchní devon až karbon). Přeměnou těchto karbonátových hornin tak vznikly čočkovitá tělesa i větší akumulace krystalických vápenců. Výrazně menší rozsah pak mají sedimenty obsahující karbonátové minerály, které vznikly v důsledku zvětrávání a redepozice během paleogénu a neogénu. Ložiska karbonátových hornin, která se vyskytují na území České republiky, lze podle geologické příslušnosti zařadit do devíti základních ložiskových oblastí (Obr. 3.2).

Nejvýznamnější a plošně nejrozsáhlejší oblastí s ložisky karbonátových surovin v České republice je **centrální Barrandien (pražská pánev – pražská synforma) (1)**, situovaný přibližně uprostřed středočeské (tepelsko-barrandienské) jednotky (bohemiku) v Českém masivu (Obr. 3.2). V této oblasti probíhala od přelomu spodního a svrchního siluru nejstarší a dodnes zachovalá sedimentace karbonátových hornin na našem území (Havlíček 1981, Chlupáč 1993). Ta souvisela s mořskou transgresí, která měla za následek prohloubení a plošné zvětšení celé pánve (Chlupáč et al. 1985, Chlupáč a Oliver 1989, Kříž et al. 1993). Během svrchního siluru došlo k sedimentaci kopaninských a přídolských vápenců. Na tyto horniny se usadily mocné polohy devonských sedimentů – převážně vápenců lochkovského (radotínské, kosořské a kotýské vápence), pražského (koněpruské, vinařické, slivenecké, řeporyjské, loděnické a dvorecko-prokopské vápence) a zlíchovského souvrství (zlíchovské a chýnické vápence). Karbonátová sedimentace v pražské pánvi vyzněla uložením třebotovských a chotečských vápenců ve středním devonu (Havlíček 1981, Chlupáč et al. 2002). Vzhledem k měnícím se podmínkám sedimentace během vývoje pražské pánve vzniklo mnoho rozdílných litologických typů vápenců, které se vzájemně liší charakterem i chemickým složením. V mělkovodním prostředí vznikly vápence s vysokým obsahem CaCO<sub>3</sub> (nad 96 %) a nízkým podílem nekarbonátových příměsí (koněpruské, slivenecké a chýnické vápence) (Krutský 1983, 1992). Tyto tzv. vysokoprocenní vápence jsou vhodnou surovinou pro výrobu vzdušného vápna (Brunnerová 1992). V hlubších partiích pánve sedimentovaly vápence s nižším obsahem CaCO<sub>3</sub> (80-96 %) a zvýšeným podílem křemité hmoty a jílových minerálů (přídolské, kotýské, loděnické, řeporyjské, zlíchovské a chotečské vápence). Nejvyšší zastoupení nekarbonátových příměsí (20–30 %) mají

tzv. kalové vápence (radotínské, kosořské a dvorecko-prokopské vápence) (Brunnerová et al. 1986), využitelné pro výrobu cementu (Vachtl 1949). Lavicovité polohy radotínských, kosořských, sliveneckých, loděnických či dvorecko-prokopských vápenců mají při vhodných úložných poměrech dobrou lešitelnost a opracovatelnost. Mohou tak být zpracovávány na kamenické účely pro tzv. ušlechtilou kamenickou výrobu (Rybařík 1994). Některé polohy zdejších karbonátových hornin vykazují zvýšený obsah MgO a přecházejí do dolomitických vápenců až dolomitů. Jedná se např. o krinoidové vápence přídolských vrstev (Kovanda et al. 2001). Značná část zásob je však v oblasti centrálního Barrandienu vázána střety zájmů s ochranou přírody v CHKO Český kras. Největšími těženými ložisky jsou v této oblasti v současnosti: Koněprusy (velkolom Čertovy schody), Kozolupy-Čerínka, Loděnice, Kosoř-Hvízďalka, Radotín-Špička, Trněný Újezd-Holý vrch a Tetín (Krutský 1983, 1992, Starý et al. 2016).



Obr. 3.2. Přehledová mapa území Českého masivu a Západních Karpat zasahujících na území České republiky s vyznačenými základními geologickými jednotkami a hlavními oblastmi výskytu ložiskově významných akumulací karbonátových hornin. 1 oblast centrálního Barrandienu (pražská pánev – pražská synforma), 2 paleozoikum Železných hor, 3 oblast středočeské ostrovní zóny, 4 oblast moldanubika, 5 oblast krkonoško-jizerského krystalinika, 6 oblast moravosilesika (skupina Branné), oblast orlicko-kladského krystalinika a zábřežská skupina, 7 moravský devon, 8 oblast české křídové pánve, 9 oblast vnějšího bradlového pásma Západních Karpat (upraveno podle Starého et al. 2014).

**Paleozoikum Železných hor (2)** je plošně malou, ale ložiskově významnou oblastí výskytu a těžby karbonátových hornin, ležící ve východní části středočeské (tepelsko-barrandienské) jednotky (bohemiku) Českého masivu (Obr. 3.2). Tato oblast představuje východní pokračování sedimentačního prostoru pražské pánve v siluru a devonu. V železnohorském paleozoiku se v úzké vápenopodolské synklinále vyskytují kromě nekarbonátových hornin i pyritem bohaté vápence (obsah  $\text{CaCO}_3$  ~90 %) silurského stáří (Krutský 1992). Mocnější polohy pak tvoří tzv. vápenopodolské vápence devonského stáří, které vyplňují jádro synklinální struktury. Jedná se o světlé krystalické

vápence, které byly slabě metamorfovány během variských horotvorných procesů (Chlupáč et al. 2002). Technologicky se jedná o vysokoprocentní vápence s obsahem  $\text{CaCO}_3$  nad 96 % (Krutský 1983) využitelné k výrobě vzdušného vápna. Největším ložiskem v této oblasti je lokalita Prachovice, menší ložiska se nacházejí v okolí Vápenného Podola (Starý et al. 2016).

Na rozhraní středočeské (tepelsko-barrandienské) jednotky (bohemika) a moldanubika leží ložisková oblast **středočeských metamorfovaných ostrovů (3)** (Obr. 3.2). Jedná se o oblast charakteristickou výskytem plošně malých a vzájemně izolovaných ložisek nejčastěji protáhlého čočkovitého tvaru. Zdejší karbonátové horniny jsou zastíženy ve zbirovském a křemenickém souvrství. Převažují mezi nimi chemicky čisté, krystalické vápence, vzniklé přeměnou karbonátových útesových sedimentů (Vlašimský et al. 1992) usazených během spodního devonu v okrajových partiích barrandienské pánve (Krutský 1983, 1992). Uvnitř těchto těles byly místy nalezeny i zbytky krinoidů (Chlupáč et al. 2002). Zdejší krystalické vápence se využívají jako surovina pro výrobu vzdušného vápna nebo v kamenické výrobě (Brunnerová 1992). Nejvýznamnějším ložiskem této oblasti je lom Skoupý (Starý et al. 2016).

Polohy karbonátových hornin v **moldanubika (4)** (Obr. 3.2) vytvářejí ložiska plošně malého rozsahu. Vyskytují se zde krystalické vápence, dolomitické vápence a vápnité dolomity, které tvoří čočkovitá tělesa či úzké ložiskové zóny v metamorfovaných komplexech pestré série (Krutský 1983). Přetvoření původních karbonátových usazenin proběhlo během variských horotvorných procesů (Cháb a Suk 1977). Nejvíce ložisek a zásob je soustředěno v oblasti šumavského moldanubika s nejvýznamnějším těženým ložiskem Hejná-Velké Hydčice (Krutský 1992).

Ložisková oblast **krkonošsko-jizerského krystalinika (5)** leží v prostoru lugika na severním okraji Českého masivu (Obr. 3.2). Převládají zde menší ložiska, obvykle protáhlého čočkovitého tvaru, uložená ve fylitech a rulách (Chaloupský et al. 1989). Původní karbonátové sedimenty se usadily během siluru a devonu, byly však přeměněny během variské orogeneze (Chaloupský et al. 1989). Nejčetnější zastoupení mají v této oblasti krystalické dolomitické vápence a vápnité dolomity s kolísavým zastoupením příměsí (Krutský 1983, 1992). Významná jsou ložiska Černý Důl a Lánov (Starý et al. 2016).

Ložisková oblast **silesika (skupina Branné), orlicko-kladského krystalinika a zábřežské skupiny (6)** vystupuje na rozhraní lugika a moravosilesika (Obr. 3.2). Tato oblast se vyznačuje výskytem menších těles krystalických vápenců, které se střídají s polohami dalších metamorfovaných hornin. Tyto karbonátové sedimenty se usadily během devonu a byly přeměněny variskou orogenezí. Zdejší suroviny se vyznačují vysokou čistotou, obvykle obsahují 96–98 %  $\text{CaCO}_3$  a jsou tak vhodné k výrobě vzdušného vápna, v některých případech i plniv. V severní části území se využívají i pro kamenickou výrobu (Krutský 1983, 1992). Nejvýznamnější těženými ložisky jsou Horní a Dolní Lipová a Vitošov (Starý et al. 2016).

Ložisková oblast souhrnně označovaná jako **moravský devon (7)** leží na rozhraní moravskoslezské oblasti (moravosilesika), středočeské oblasti (bohemika), moldanubika a předpolí Západních Karpat (Obr. 3.2). Během středního devonu zde následkem mořské transgrese probíhala výrazná karbonátová sedimentace. Postupně se usazovaly josefovské, lažánecké a vilémovské vápence macošského souvrství a křtinské, hádsko-říčské a hněvotínské vápence líšeňského souvrství. Nejvýznamnější těženou surovinou jsou tzv. vysokoprocentní korálové vilémovské vápence, které se využívají především jako vápenická surovina pro výpal vzdušného vápna (Krutský 1992). Ostatní méně čisté typy vápenců nacházejí své uplatnění při výpalu cementářského slínku (Krutský 1983). Hlavní a nejvýznamnější ložiska jsou soustředěna do dílčích oblastí, a to Moravského krasu (největší ložisko Mokrý-Horákov), hranického devonu (ložisko Hranice-Černotín) a menších ložisek v oblastech konicko-mladečského devonu, čelechovicko-přerovského devonu a devonu boskovické brázd (Starý et al. 2016).

Geologicky mladší ložiska karbonátových hornin se nalézají v pokryvných útvarech Českého masivu v české křídové pánvi a předhlubni Západních Karpat.

Ložisková oblast **české křídové pánve (8)** zahrnuje ložiska karbonátových hornin mesozoického stáří, která se nacházejí v prostoru stejnojmenné geologické jednotky (Obr. 3.2). Ta je významným pokryvným útvarem Českého masivu; rozlohou největší dochovanou sedimentární pánví na našem území. Nejvýznamnější ložiska se nacházejí především v oherské a kolínské oblasti. Těží se zde většinou jílovité vápence a slínovce s kolísavým zastoupením karbonátové složky, obvykle 60–80 %  $\text{CaCO}_3$  (Krutský 1983, 1992). Tyto suroviny nalézají uplatnění především pro výpal cementářského slínku. Stěžejní význam má ložisko Úpohlavy (Starý et al. 2016).

Ložiska karbonátových hornin v předpolí Západních Karpat patří do oblasti **vnějšího bradlového pásma Západních Karpat (9)** (Obr. 3.2). Vyskytují se zde polohy mesozoických a terciérních vápenců až slínovců, které tvoří tektonicky izolované kry v okolních horninách (tzv. bradla). Nejvýznamnější surovinou jsou vysokoprocentní štramberské vápence s obsahy  $\text{CaCO}_3$  95–98 % (Krutský 1983, 1992). Zastoupeny jsou ale i další typy vápenců a slínovců se zvýšeným obsahem nekarbonátových příměsí. Nejvýznamnějším těženým ložiskem této oblasti je Štramberk, historickým ložiskem pak Kurovice (Starý et al. 2016).

Na území České republiky se vyskytují i další ložiska karbonátových hornin, a to např. v krušnohorském krystaliniku, kulmu Nízkého Jeseníku, oblasti moravika či terciéru jižní a střední Moravy (Krutský 1983, 1992). Tato ložiska měla většinou jen místní význam z hlediska rozsahu zásob suroviny. Navíc mnohá z nich již nejsou těžena.

V roce 2015 bylo na území České republiky evidováno celkem 107 ložisek karbonátových surovin (z toho 85 ložisek vápenců a cementářských surovin, 22 ložisek dolomitu) (Starý et al. 2016). V téže roce probíhala těžba na 24 ložiscích (z toho 22 ložisek vápenců a cementářských surovin, 2 ložiska dolomitu). Roční těžba dosahovala 10 568 kt u vápenické a cementářské suroviny a 451 kt u dolomitu. Celkový objem zásob je vyčíslen na 4,8 mld. tun pro vápenické a cementářské suroviny, resp. 526 mil. tun pro dolomit (Starý et al. 2016).

### 3.3. Kritéria výběru lokalit a vzorků pro experimentální výzkum

Těžba vápenců, využitelných pro výrobu přírodního hydraulického vápna či přírodního cementu, probíhala v minulosti na řadě míst dnešní České republiky (Kallauner 1951, Hošek a Muk 1990, Válek et al. 2015). Nejvíce údajů o zpracovávání vápenců pro tyto účely je spjato s oblastí centrálního Barrandienu, konkrétně pražské pánve – pražské synformy. Právě odtud pocházejí nejstarší zmínky o využívání hydraulických pojiv na našem území (Vilímková a Preiss 1989, Příkryl a Šťastná 2010). Navíc se zde nachází množství historických památek a artefaktů, na jejichž stavbu byla tato pojiva použita. Jsou tak hmotným dokladem kvality těchto materiálů i dovednosti tehdejších stavitelů. Dodnes jsou zde patrné i pozůstatky po dřívější těžbě. Mnohé z těchto opuštěných lomů jsou dnes předmětem ochrany jako přírodní památky.

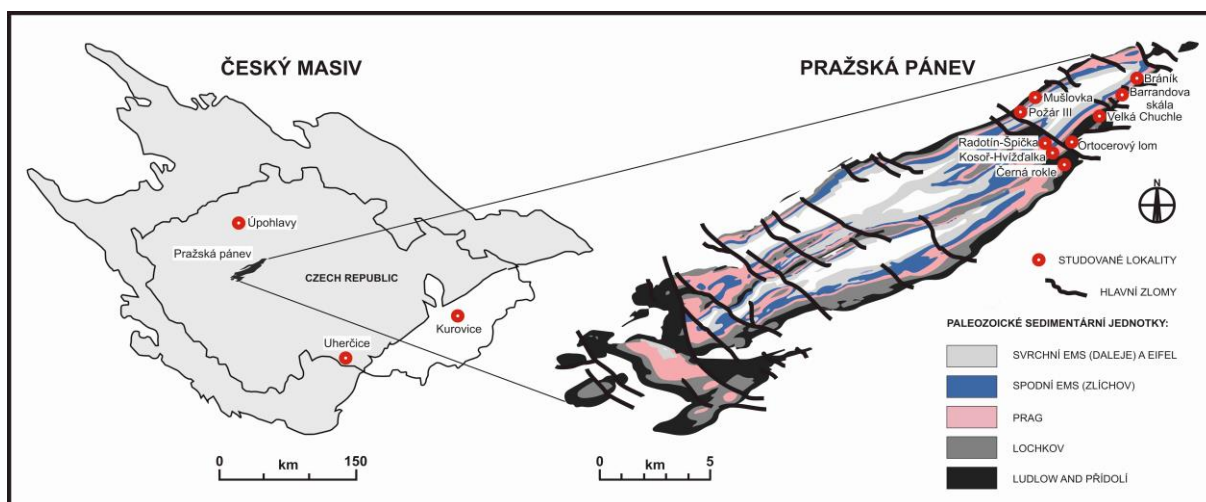
Oblast Barrandienu je dále specifická výskytem různých typů vápenců, obsahujících významnou příměs křemité hmoty a jílových minerálů. Tato skutečnost ovlivnila prvotní výběr lokalit, na nichž byl odebírán studijní materiál. Výběr lokalit se soustředil zejména na ložiska s výskytem takových typů vápenců, které byly nebo mohly být těženy a zpracovávány na výrobu hydraulických pojiv před zahájením průmyslové výroby portlandského cementu v Čechách. Navíc v některých lomech těžba stále pokračuje, což umožnilo porovnat některé typy vápenců těžených v minulosti s aktuálně využívaným materiálem pro výpal cementářského slínku. Ložiska z ostatních oblastí, která byla vybrána k odběru vzorků, představovala takové lokality, kde v minulosti prokazatelně probíhala těžba surovin za účelem výroby přírodního hydraulického vápna nebo přírodního cementu. Jednalo se



o ložiska Úpohlavy a Kurovice. Materiál z lokality Uherčice byl do této práce zařazen z důvodu výzkumu odlišného typu suroviny (krystalického vápence), který zároveň obsahoval značné množství nekarbonátových příměsí.

Vzorky zpracovávané v této práci byly vybrány tak, aby zastihly co nejvíce typů karbonátových hornin obsahujících různé příměsi a splňovaly požadavky na surovinu pro výrobu alternativních hydraulických pojiv typu přírodní hydraulické vápno a přírodní cement. Studie se tak snažila analyzovat značnou část dostupných typů méně čistých vápenců, a to především z oblasti Barrandienu.

Samotný výběr lokalit a vzorků k bližšímu výzkumu byl založen na pečlivém studiu dostupné odborné literatury, historických údajů, závěrečných zpráv z ložiskově-geologického průzkumu a surovinových posudků z jednotlivých lokalit. Zhodnocením barrandienských vápenců jako suroviny pro alternativní hydraulická pojiva (přírodní hydraulické vápno a přírodní cement) se zabývaly práce Kozlovceva (2010 a 2012) a Kozlovceva a Příkryla (2013), Pro účely současné práce byla vybrána ložisková oblast pražské pánve (Obr. 3.3), v níž leží většina ovzorkovaných lokalit: Branické skály (dvorecko-prokopské v.), Kosoř-Hvízďalka (dvorecko-prokopské, zlíchovské, kotýské a kopaninské v.), Radotín-Špička (kosořské, řeporyjské a dvorecko-prokopské v.), Černá rokle (radotínské v.), Velká Chuchle (přídolské v.), Požár III (zlíchovské, řeporyjské, radotínské a kotýské v.), Mušlovka (kopaninské v.), Ortocerový lom (kopaninské v.) a Barrandovské skály (kosořské v.). Z četných lokalit s těžbou vápenických či cementářských surovin v Českém masivu pak byly vybrány další dvě ložiska: Úpohlavy v české křídové pánvi a Uherčice v pestré sérii moldanubika (Obr. 3.3). Soubor vápenických / cementářských surovin doplňuje významná historická ložisková oblast Kurovice (Obr. 3.3) v karpatské předhlubni.

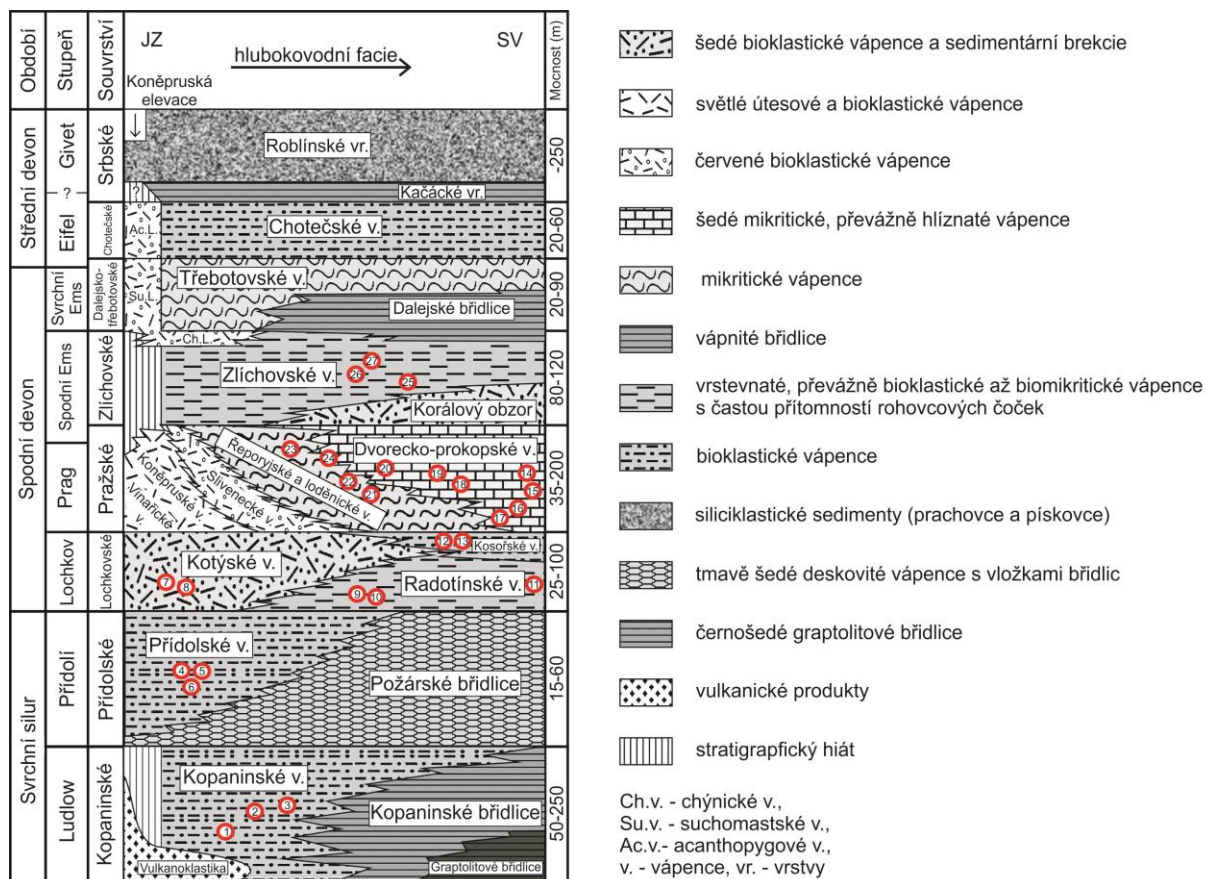


Obr. 3.3. Poloha jednotlivých ovzorkovaných lokalit v Českého masivu a karpatské předhlubni s detailní mapkou umístění ložisek v pražské pánvi (upraveno podle Koptíkové et al. 2010b).

Ve studovaném souboru vápenických / cementářských surovin je zahrnuto 33 vzorků z 12 různých lokalit. Přitom 9 lokalit je situováno v pražské pánvi, která je nejen nejvýznamnější co do počtu historických lokalit a významu pro pražské stavitelství a architekturu, ale též litologicky nejpestřejší (Obr. 3.4).

Všechny odebírané vzorky byly značeny buď zkratkou HPV – historická pražská vápna (vzorky pocházející z oblasti pražské pánve), nebo zkratkou HV – historická vápna (vzorky z ostatních ložiskových oblastí). Římská číselnice ve značení I–XII označuje místo odběru materiálu, a to podle časové posloupnosti vzorkování lokality. Arabské číselnice 1–6 označují jednotlivé typy hornin z lomů, kde se vyskytovalo více poloh, které bylo nutné vzájemně odlišit. Původ vzorků a jejich označení v práci je souhrnně uveden v Příloze I.





**Přibližná stratigrafická pozice studovaných vzorků:**

- Kopaninské v.:** 1 - HPV/VII/1 (Mušlovka), 2 - HPV/VIII/1 (Ortoocerový lom), 3 - HPV/III/5 (Kosoř-Hvíždalka)  
**Přídolské v.:** 4 - HPV/V/1 (Velká Chuchle), 5 - HPV/V/2 (Velká Chuchle), 6 - HPV/V/3 (Velká Chuchle)  
**Kotýské v.:** 7 - HPV/III/4 (Kosoř-Hvíždalka), 8 - HPV/VI/6 (Požár III)  
**Radotínské v.:** 9 - HPV/IV/1 (Černá rokle), 10 - HPV/IV/2 (Černá rokle), 11 - HPV/VI/5 (Požár III)  
**Kosořské v.:** 12 - HPV/III/1 (Radotín-Špička), 13 - HPV/IX/1 (Barrandova skála)  
**Dvorecko-prokopské v.:** 14 - HPV/II/1 (Branické skály), 15 - HPV/II/2 (Branické skály), 16 - HPV/II/3 (Branické skály),  
 17 - HPV/II/4 (Branické skály), 18 - HPV/II/1 (Kosoř-Hvíždalka), 19 - HPV/II/2 (Kosoř-Hvíždalka), 20 - HPV/III/4 (Radotín-Špička)  
**Řeporyjské v.:** 21 - HPV/III/2 (Radotín-Špička), 22 - HPV/III/3 (Radotín-Špička), 23 - HPV/VI/3 (Požár III), 24 - HPV/VI/4 (Požár III)  
**Zličovské v.:** 25 - HPV/III/3 (Kosoř-Hvíždalka), 26 - HPV/VI/1 (Požár III), 27 - HPV/VI/2 (Požár III)

Obr. 3.4. Litostratigrafický profil pražské pánve v období svrchní silur – střední devon s vyznačenou stratigrafickou polohou jednotlivých odebraných vzorků (upraveno podle Chlupáče et al. 2002).

Veškerý použitý materiál byl získán v období listopad 2013 až červen 2015. Vzorky z činných lomů byly odebrány vždy přímo z hlavních lomových stěn či z čerstvě natěženého suťového materiálu. V případě historických lokalit probíhal sběr vzorků z dostupných obnažených stěn a suťového materiálu. Pro zajištění dostatečného množství suroviny pro všechny analýzy bylo odebráno vždy přibližně 15–20 kg každého horninového typu.

### 3.4. Přehled studovaných lokalit

#### 3.4.1. Branické skály

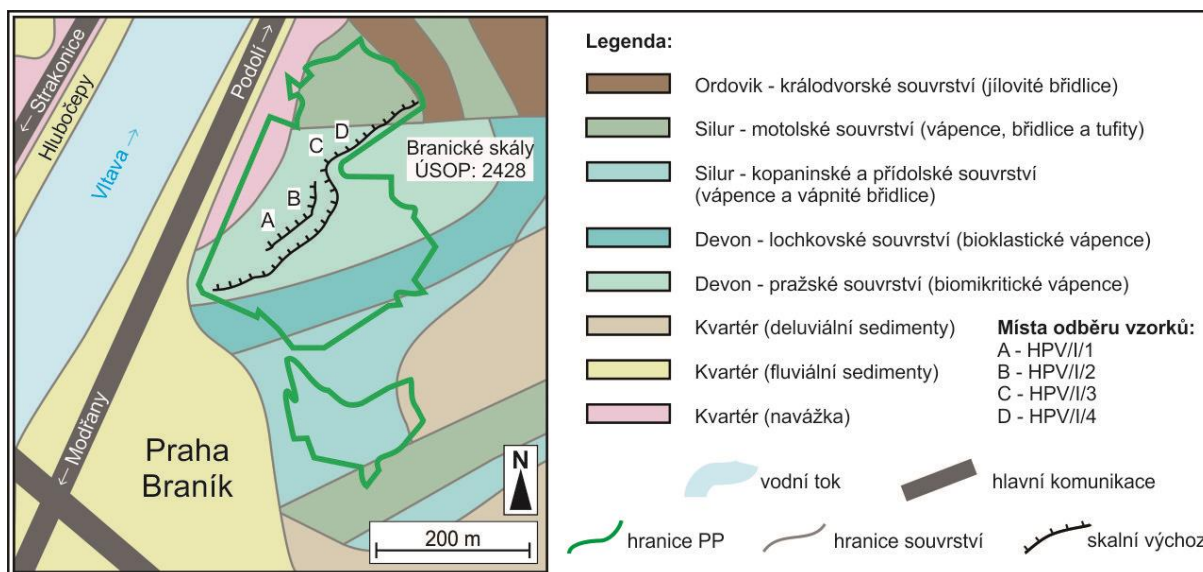
Soustava lomů zahrnutých pod názvem Branické skály leží na území Prahy 4 v městské čtvrti Braník (k.ú. Bráník) na západním svahu vrchu Dobeška mezi kostelem Sv. Prokopa a ulicí U pražských lomů. Tvoří výrazný morfologický prvek údolí pravého břehu Vltavy a je dominantou dané oblasti. V opuštěných lomových stěnách je odkryta mocná poloha ukloněných lavicovitých, převážně dvorecko-prokopských vápenců.

Těžba suroviny ve zdejších lomech má velmi dlouhou historii. První písemné zmínky v odborné literatuře pocházejí již z 18. století (Zeno 1770). Lze však předpokládat, že tato oblast byla ložiskově využívána mnohem dříve. Pravděpodobně se zde těžil vápenec již ve 14. století, kdy byla surovina svážena po Vltavě do vnitřních částí města, kde se v tamějších vápenkách pátilo stavební vápno (Holec 1961, Hošek a Muk 1990). Období nejrozsáhlejší těžby a zpracování vápenců ale nastalo v branických lomech až během 19. a na začátku 20. století (Svoboda et al. 1957, Lánik a Cikrt 2001).

V té době byl vytěžený vápenec již pálen v pecích, situovaných v blízkosti lomu. V době maximální těžby zde byly v provozu dvě kruhové pece o 16 a 10 komorách. Branické hydraulické vápno (označované jako „staropražské“ hydraulické vápno) a později i cement byly používány pro většinu významných staveb v Praze. Velké vápencové bloky byly příležitostně využívány i jako stavební kámen. Pracovalo zde až 40 dělníků. Roční produkce činila maximálně 10 000 m<sup>3</sup> vápence. Poslední záznamy o zdejší těžbě pak pocházejí z let 1927 a 1928.

V roce 1968 byla oblast Branických skal (celkem 9,08 ha) vyhlášena přírodní památkou (vyhláška č. 5/1968, ÚSOP: č. 2428). V ústředním seznamu AOPK ČR je evidovaná pod číslem 28. Předmětem ochrany jsou geologické fenomény zachycené ve zdejších lomech. Důvodem ochrany je pak geologický profil svrchnosilurskými a spodnodevonskými horninami a ochrana teplomilných rostlinných společenstev na zdejších svazích. Obnažené skalní výchozy jsou navíc významným krajinným prvkem oblasti na jihu Prahy. Jedná se o jednu z klasických paleontologických lokalit, ze které zřejmě pocházejí historicky první vyobrazené relikt českých trilobitů. V neposlední řadě je taktéž lom historickým dokladem těžby a zpracování vápenců na výrobu „staropražského“ hydraulického vápna.

Nejstarší horniny, které jsou zachyceny v geologickém profilu Branických skal, jsou tmavé silurské graptolitové břidlice, které částečně podlehly kontaktní metamorfóze způsobenými bazaltovými intruzemi. Bazalt, který se zde vyskytuje, vytváří až 4 m mocné vrstvy. V nadloží jsou vyvinuty polohy tufiticko-vápnitých břidlic, vulkanických tufů, tufitů a šedavých vápnitých břidlic s čočkami tmavých mikritických vápenců. Nápadná je vrstva hlavonožcového vápence a poloha tmavě šedých deskovitých vápenců přídolského souvrství. V severní části lomů na tyto horniny navazují spodní a střední polohy pražského souvrství, které jsou vyvinuty ve facii hlíznatých dvorecko-prokopských vápenců. Tyto vápence tvoří hlavní stěny Branických lomů (Obr. 3.5). V minulosti představovaly nejdůležitější těženou surovinu ložiska. Předpokládá se, že pod dvorecko-prokopskými vápenci je vyvinuta facie nepříliš mocných sliveneckých, případně i koněpruských vápenců, které však nejsou odkryty.



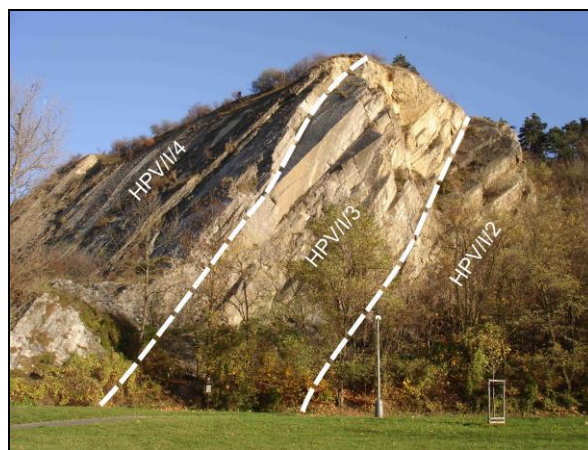
Obr. 3.5. Zjednodušená geologická mapa Branických skal a jejich blízkého okolí s vyznačenými místy odběru vzorků studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

Této lokalitě byla věnována řada geologických a paleontologických studií (Fiala 1970, Chlupáč 1983, Kříž 1992, Kříž et al. 1993). Četní autoři se navíc zabývali těžbou vápenců v branických lomech či zmiňují vlastnosti, kterých zdejší hydraulické vápno dosahovalo (Zeno 1770, Svoboda et al. 1957, Holec 1961, 1962, Balbín 1986, Hošek a Muk 1990, Kříž 1999, Láník and Cikrt 2001, Válek et al. 2015). Branické skály jsou v soupisu lomů uvedeny pod č. 42/62 (Prokop 1951). Ačkoli zdejší surovina měla prokazatelně výjimečnou kvalitu, vzhledem k ochraně celého komplexu lomů a z ní vyplývajících střetů zájmů nelze ani v budoucnu předpokládat obnovení těžby. Branické skály tak lze označit za historickou lokalitu bez možnosti dalšího průmyslového využití.

V prostoru historických lomů Branické skály byly dne 7.11.2013 odebrány 4 vzorky dvorecko-prokopských vápenců, které jsou dále označovány jako HPV/I/1, HPV/I/2, HPV/I/3 a HPV/I/4. Konkrétně byly vzorky HPV/I/1 a HPV/I/2 získány v jižní části Branických lomů a to z ukloněných, šedavě zbarvených lavic u paty lomové stěny (Obr. 3.6). Vzorky HPV/I/3 a HPV/I/4 pocházejí z ukloněných, světle šedivých až béžových lavic v severním defilé lomové stěny (Obr. 3.7).



Obr. 3.6. Pohled na jižní část výchozů v lomech Branické skály s výraznými polohami lavicovitých dvorecko-prokopských vápenců a s vyznačenými polohami vrstev, z nichž byly odebrány vzorky HPV/I/1, HPV/I/2 a HPV/I/3.



Obr. 3.7. Čelní pohled na hlavní lomovou stěnu Branických skal od západu, s výrazně patrnými polohami ukloněných lavic dvorecko-prokopských vápenců a vyznačenými polohami, v nichž proběhl odběr vzorků HPV/I/2, HPV/I/3 a HPV/I/4.

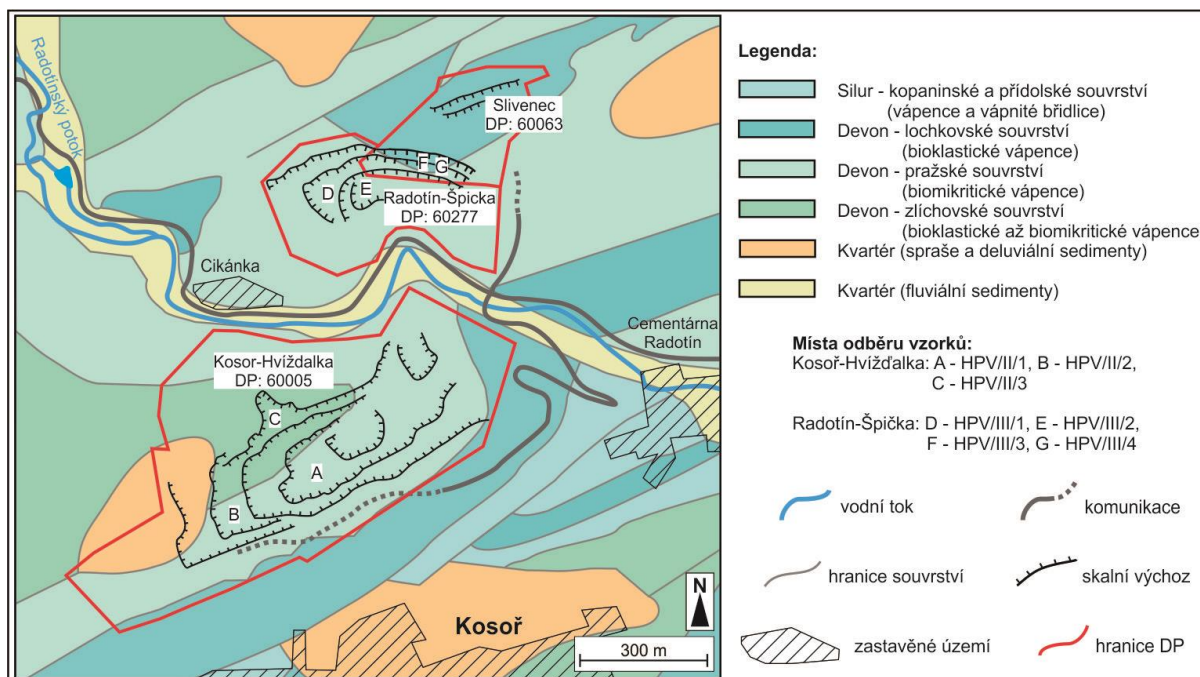


### 3.4.2. Kosoř-Hvízd'alka

Ložisko Kosoř-Hvízd'alka leží na rozhraní Středočeského kraje a území hlavního města Prahy, v těsné blízkosti severního okraje obce Kosoř. Území spadá pod Prahu 5 (k.ú. Zadní Kopanina). Ložisko Kosoř-Hvízd'alka je v současnosti těžené s využitím suroviny pro výpal cementářského slínku. Dobývací prostor (vyhlášen 27.7.1959) je označen Zadní Kopanina I pod č. 60005 na rozloze 58,11 ha (Obr. 3.8). Rozlohou i roční těžbou se jedná o největší ložisko na území hlavního města Prahy. Lom se nachází na území CHKO Český kras.

Těžba na ložisku byla zahájena v roce 1958 v souvislosti s výstavbou cementárny Lochkov (dnes Radotín). Ta byla vystavěna východně od lomu a vznikla jako náhrada staré Radotínské cementárny sloužící do roku 1963. Spolu se sousedním lomem Radotín-Špička představuje ložisko Kosoř-Hvízd'alka hlavní součást surovinové základny zmiňované cementárny. Chemismus těžených vápenců však v průměru nevyhovuje technologickým požadavkům, proto je nutné surovinu korigovat dovozem vysokoprocenních koněpruských vápenců z ložiska Čertovy schody. V současnosti probíhá dobývání suroviny v pěti etážích. Těžební společností je Českomoravský cement a.s., nástupnická společnost.

Lom je situován ve východní části silursko-devonské zóny Barrandienu a patří k tektonicko-strukturní jednotce chotečské synklinály. Vrstvy jsou na převážné části ložiska ukloněny k ZSZ a jejich sklon se směrem ke středu snižuje z počátečních 40° (místy až 70°) až do úplného vyrovnání. Vlastní ložisko tvoří mohutný komplex hlíznatých dvorecko-prokopských vápenců (pražské souvrství, stupeň prag), jejichž mocnost dosahuje přibližně 120 m (Obr. 3.9). Těžené dvorecko-prokopské vápence se vyznačují vysokým zastoupením nekarbonátových příměsí (obvykle 20–30 %), jejichž obsah klesá směrem do nadloží. Ve vyšších polohách ložiska přecházejí dvorecko-prokopské vápence do deskovitých až lavicovitých zlíčovských vápenců (zlíčovské souvrství, stupeň zlíchov) (Obr. 3.9 a 3.10). K ložisku náleží rovněž menší polohy kotýských a kopaninských vápenců, které jsou v omezené míře zastíženy v jihovýchodních stěnách lomu.



Obr. 3.8. Zjednodušená geologická mapa ložisek Kosoř-Hvízd'alka a Radotín-Špička s vyznačenými místy odběru vzorků studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–41, 2009 a ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

Ložisko Kosoř-Hvížd'alka je největším a nejvýznamnějším zdrojem cementářských vápenců v oblasti Barrandienu. Jeho zásoby jsou odhadovány zhruba na 18 mil. t. Při průměrné roční těžbě 0,5 mil. t/rok je celková životnost ložiska odhadována na přibližně 40 let. Zásobami, geologickými poměry a ložiskovým průzkumem ložiska Kosoř-Hvížd'alka se zabývaly mnohé práce (Němec et al. 1966, Ovčarov a Zelinková 1972, Čech et al. 1979, Exner a Matouš 1981, Brunnerová et al. 1986, Hrzina et al. 1992, Hrzina 1993, Tomášek 2006). Protože se na tomto vyskytují totožné typy vápenců (dvorecko-prokopské a zlíčovské vápence), které byly v minulosti využívány jako zdroj materiálu pro výrobu hydraulického vápna, byly vápence z této lokality zahrnuty jako cenný srovnávací materiál.

V blízkosti činného lomu byla v r. 1988 na ploše 1,31 ha vyhlášena přírodní památka Hvížd'alka. (vyhláška č. 5/1988, ÚSOP: č. 853). Na ní je odkryt 40 m dlouhý a 4 m vysoký geologický profil silurskými a spodnodevonskými horninami, které zachycují hranici mezi stupni ludlow, přídolí a lochkov. Tento odkryv poskytuje opěrný profil k mezinárodnímu stratotypu hranice ludlow a přídolí na Požárech u Řeporyj. Součástí profilu je Barrandovo naleziště zkamenělin označené jako Kosoř (založené ve svrchních polohách kopaninského souvrství). Jedná se o typovou paleontologickou lokalitu, zmiňovanou v mnoha vědeckých pracích (Chlupáč et al. 1972, Kříž et al. 1986, Kříž 1999).

Na ložisku Kosoř-Hvížd'alka byly dne 24.5.2014 odebrány vzorky dvorecko-prokopských vápenců, a to HPV/II/1 ze 3. etáže ve střední části lomu a HPV/II/2 (ve 2. etáži západní části lomu) (Obr. 3.9). Z nadložních vrstev ze severní části ložiska pochází vzorky lavicovitých zlíčovských vápenců HPV/II/3 (Obr. 3.10). V jihovýchodní části lomu pak proběhl odběr kotýských (HPV/II/4) a kopaninských vápenců (HPV/II/5).



Obr. 3.9. Ukloněné vrstvy hlíznatých dvorecko-prokopských vápenců s vyznačenými místy odběru vzorků HPV/II/1 a HPV/II/2.



Obr. 3.10. Rozhraní hlíznatých dvorecko-prokopských vápenců s nadložními deskovitými až lavicovitými zlíčovskými vápenci. Vyznačena je i poloha místa odběru vzorku HPV/II/3.

### 3.4.3. Radotín-Špička

Lom Radotín-Špička byl otevřen v těsném sousedství lomu Kosoř-Hvížd'alka, na rozhraní Středočeského kraje a jihozápadního cípu území hlavního města Prahy, městské části Praha-Radotín (k.ú. Radotín). Jedná se o významné těžené ložisko cementářských vápenců, které je rozděleno na dva dobývací prostory, a to DP Radotín (č. 60227, rozloha 14,57 ha, vyhlášen 29.12.1972) a DP Sliveneč (č. 60063, rozloha 10,53 ha, vyhlášen 20.3.1961).

Těžba na tomto ložisku byla zahájena v roce 1949. Surovina byla nejprve zpracovávána ve staré Radotínské cementárně, která byla od roku 1963 nahrazena nově postaveným provozem cementárny Lochkov (dnes Radotín). Zde je společně s materiálem ze sousedního lomu Kosoř-Hvížd'alka zpracovávána dodnes. Těžbu provádí společnost Českomoravský cement a.s., nástupnická společnost.

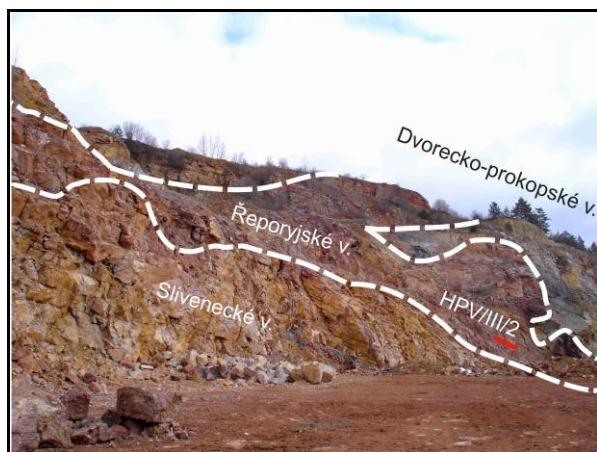
Ložisko též slouží jako deponie vysokoprocentní korekční suroviny (koněpruských vápenců) z velkolomu Čertovy schody, která je dodávána do vsázky během výpalu cementářského slínku.

Lom Špička leží v kodske synklinále barrandienské silursko-devonské zóny. Na bázi zde vystupují šedavé vrstevnaté kosořské vápence lochkovského souvrství (stupeň lochkov). Výše jsou odkryty vápence pražského souvrství (stupeň prag), konkrétně vysokoprocentní slivenecké vápence, červené až rezavě zbarvené řeporyjské a šedavé hlíznaté dvorecko-prokopské vápence (Obr. 3.8). Celková mocnost vrstevného sledu odkrytého v profilu lomu Radotín-Špička dosahuje 80–100 m.

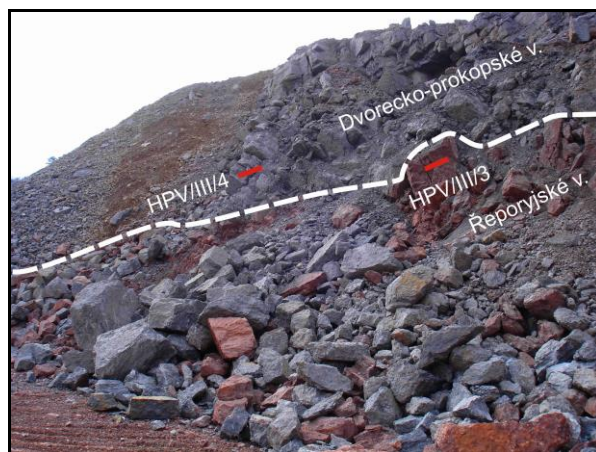
Zásoby cementářských vápenců dosahují pouze 0,7 mil. tun, což při průměrné roční těžbě 0,1 mil. tun znamená životnost ložiska přibližně 7 let. Po ukončení těžby bude zásobování cementárny Lochkov základní cementářskou surovinou závislé pouze na těžbě v lomu Kosoř-Hvíždalka. Ložiskově-geologickým průzkumem zdejšího ložiska se zabývaly studie a práce Cmuntové et al. (1966), Ovčarova a Zelinkové (1972), Čecha et al. (1979), Brunnerové et al. (1986) a Tomáška (2006).

V blízkém sousedství lomu Radotín-Špička, severně od hlavní lomové stěny, byla v roce 1998 na ploše 0,39 ha vyhlášena národní přírodní rezervace Cikánka II (vyhláška č. 5/1988, ÚSOP: č. 2091). Skládá se ze dvou částí, přičemž obě leží v netěžené části lomu, která je součástí sliveneckých lomů, známých již od 13. století. Je zde zastížen významný přechod lochkovského a pražského souvrství (lochkov a prag). Navíc se jedná o významnou paleontologickou lokalitu.

Na ložisku Radotín-Špička byly dne 24.5.2014 odebrány vzorky kosořských, řeporyjských a dvorecko-prokopských vápenců. Vzorkování tmavých deskovitých kosořských vápenců (značených jako HPV/III/1) bylo provedeno v severovýchodní části lomu. Vzorky rezavě až červeně zbarvených řeporyjských vápenců byly odebrány v severní (HPV/II/2) a severozápadní (HPV/III/3) části ložiska u paty hlavní stěny odkryvu (Obr. 3.11 a 3.12). Tyto vápence místy tvořily laterální přechody do nadložních, šedavě zbarvených hlíznatých dvorecko-prokopských vápenců (Obr. 3.11 a 3.12). Vzorky dvorecko-prokopských vápenců (HPV/III/4) byly odebrány z těchto vrstev v nadloží řeporyjských vápenců v severozápadní části lomu (Obr. 3.12).



Obr. 3.11. Pohled na severovýchodní stěnu lomu s odkryvy sliveneckých, řeporyjských a dvorecko-prokopských vápenců. Vyznačeno je místo odběru vzorků řeporyjských vápenců (HPV/III/2) u paty lomové stěny.

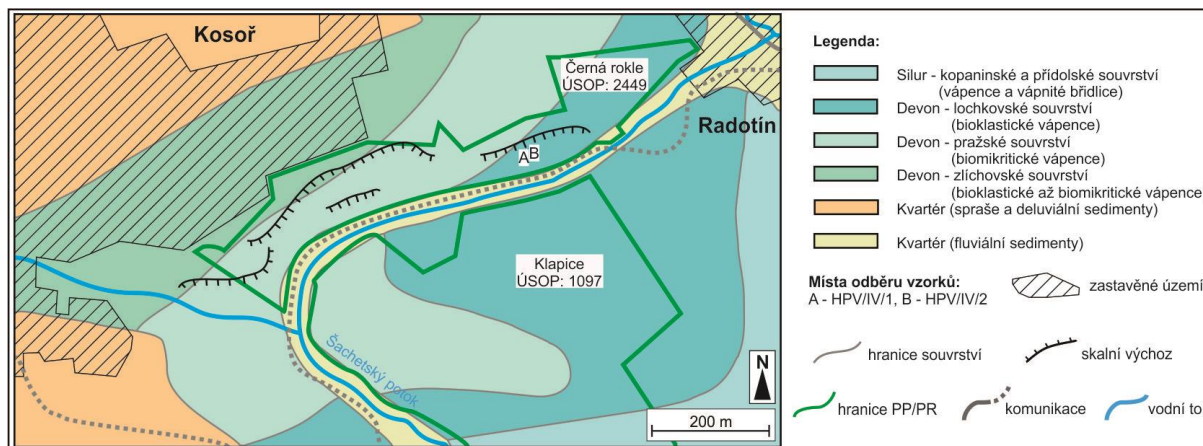


Obr. 3.12. Laterální přechody mezi řeporyjskými a nadložními dvorecko-prokopskými vápenci a jejich opad pod lomovou stěnou v severozápadní části ložiska. Vyznačeno je místo odběru vzorků řeporyjských (HPV/III/3) a dvorecko-prokopských vápenců (HPV/III/4).



### 3.4.4. Černá rokle

Černá rokle leží na západním okraji Prahy 5 (k.ú. Radotín) a zasahuje i do okresu Praha-západ (k.ú. Kosož). Toto území tvoří morfologicky výrazně zaříznuté údolí Šachetského potoka. Levý svah tohoto údolí (Obr. 3.13) výrazně ovlivnila dřívější těžba vápenců, po níž zůstalo několik set metrů dlouhé defilé opuštěných lomových stěn s mocnými vrstvami suti (odpadu po těžbě).



Obr. 3.13. Zjednodušená geologická mapa Černé rokle a blízkého okolí s vyznačenými místy odběru vzorků studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

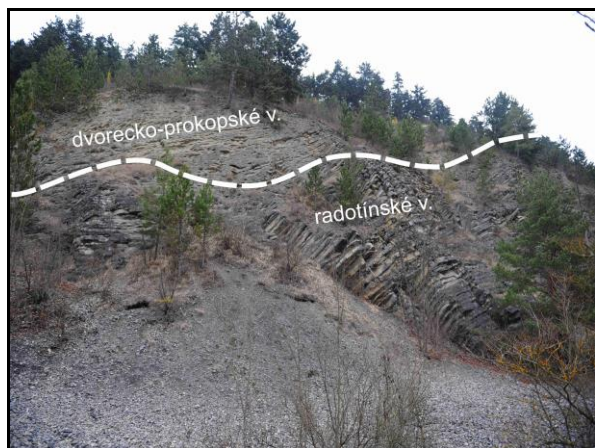
Deskovitě odlučné, tmavě šedě až černě zbarvené vápence devonského stáří (lochkovské a pražské souvrství, stupně lochkov a prag), byly předmětem těžby po staletí. Tyto vápence byly využívány převážně pro výrobu kostek pro tzv. pražskou chodníkovou mozaiku. Část suroviny byla používána pro výpal vápna, které mělo silně hydraulický charakter. Hlavní období těžby bylo udáváno v druhé polovině 18. století a v první polovině 19. století. Těžba zcela ustala před 2. světovou válkou. Po jejím skončení zaniklo i pastevectví, které pomáhalo udržovat oblast bez výraznějšího vegetačního pokryvu. V roce 1970 byla značná část Černé rokle (celkem 13,26 ha) vyhlášena národní přírodní památkou (vyhláška č. 262, ÚSOP: č. 2449) (Obr. 3.13). Celé území navíc leží v CHKO Český kras. Hlavním předmětem ochrany jsou zdejší geologické fenomény, důvodem ochrany je pak mezinárodní stratotyp (dnes parastratotyp) hranice stupňů lochkov – prag, stratotyp hranice pražského a lochkovského souvrství a mezinárodně významný referenční profil pro zónování lochkovu a pragu. Navíc se jedná o klasickou paleontologickou lokalitu světového významu známou od dob Joachima Barranda.

V lomových stěnách jsou na bázi zastíženy radotínské vápence lochkovského souvrství (stupeň lochkov). Tyto tenké deskovitě, velmi jemnozrnné šedočerné vápence s hojnými zkamenělinami trololitů, eurypteridních členovců, phyllocaridů či vzácných pancéřnatých ryb střídají vložky tmavých vápničných břidlic. Na radotínské vápence nasedají světle šedé hlíznaté dvorecko-prokopské vápence (stupeň prag). Pouze v nejsvrchnějších lze zastihnout spodní partie zlíchovského souvrství, tvořeného lavicovitými zlíchovskými vápenci (stupeň zlíchov).

Kromě hojných regionálně-geologických a paleontologických studií (Chlupáč 1953, 1957, 1993, Chlupáč et al. 1972) je lokalita zmiňována v soupisu lomů tehdejšího okresu Praha-jih pod čísly 46–53 (Vachtl 1948) již jako nečinná. Po 2. světové válce zde v omezené míře prováděl SGÚ průzkumné práce, ložisko však bylo hodnoceno jako neperspektivní (Vachtl 1948). Obnovení těžby a opětovné využití zdejších vápenců pro stavební účely není reálné z důvodů nepřekonatelných střetů zájmů. Proto lze lokalitu označit za historickou bez potenciálního průmyslového využití.

V místě obnažených lomových stěn na levém svahu Šachetského potoka (Obr. 3.14), byly dne 12.11.2014 odebrány 2 vzorky hornin ke studijním účelům. Vzorek označený jako HPV/IV/1 pocházel z cca 30 cm mocné polohy radotínských vápenců (Obr. 3.15). Představoval dříve těženu surovinu

využívanou jak pro výrobu dlažebních kostek, tak i pro výpal vápna. Vzorek značený jako HPV/IV/2 byl odebrán z podložní břidličnaté polohy (Obr. 3.15). Důvodem jeho vzorkování byla snaha ověřit složení břidličných poloh a zjistit, zda vzorky mohly být využívány přímo či jako příměs při výpalu stavebního vápna.



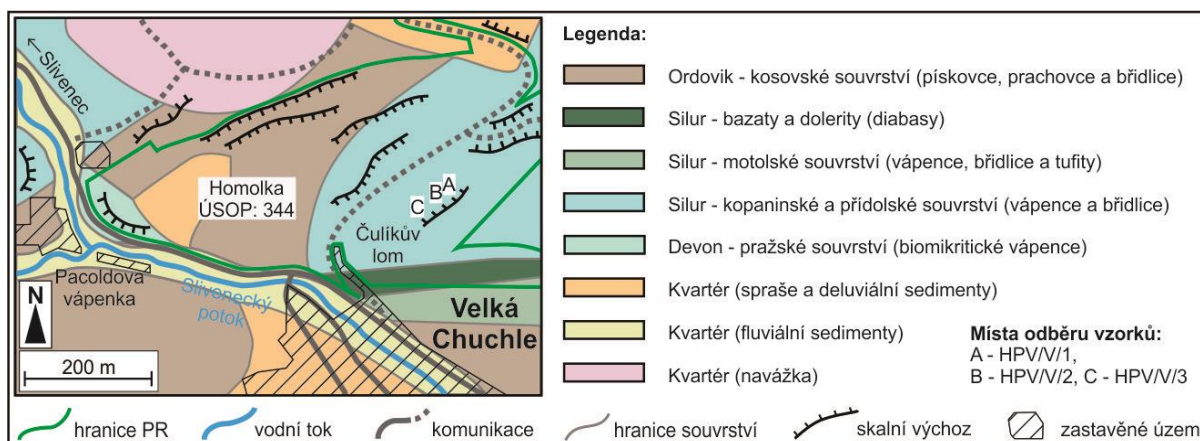
Obr. 3.14. Celkový pohled na skalní defilé opuštěné lomové stěny historických lomů na levém břehu Šachetského potoka v Černé rokli. Schematicky je vyznačeno rozhraní mezi podložními radotínskými vápenci a nadložními dvorecko-prokopskými vápenci. U paty stěny jsou dobře patrné mocné polohy sutí (odpadu po těžbě) (Foto R. Příkryl).



Obr. 3.15. Detail části profilu lochkovského souvrství s deskovitými polohami radotínských vápenců, z nichž byl odebrán vzorek HPV/IV/1 a střípkovitě se rozpadající břidličnaté proplásky, ve kterých byl odebrán vzorek HPV/IV/2 (Foto R. Příkryl).

### 3.4.5. Velká Chuchle (Čulíkův lom)

Území historických lomů ve Velké Chuchli, ke kterým náleží i Čulíkův lom, leží na jihozápadním okraji Prahy 5 (k.ú. Velká Chuchle). Tvoří svahy na levém břehu potoka Vrutice (Sliveneckého potoka). Čulíkův lom, společně s lomy Vápenice, V Dolích a Žakovým lomem, tvoří přírodní rezervaci Homolka (Obr. 3.16), kde jsou zachovány časté pozůstatky po těžbě vápenců.



Obr. 3.16. Zjednodušená geologická mapa lomů ve Velké Chuchli a blízkého okolí s vyznačenými místy odběru vzorků studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

V Čulíkově lomu je odkryt sled deskovitých silurských vápenců přídolského souvrství (stupeň přídolí) s vložkami vápnitých břidlic (Obr. 3.16). Těžba a zpracování zdejších vápenců probíhalo přibližně od poloviny 19. století do 2. sv. války. V dalších lomech na území Velké Chuchle pokračovala těžba ještě omezeně v 60. letech 20. století. Surovina se využívala k výpalu stavebního vápna



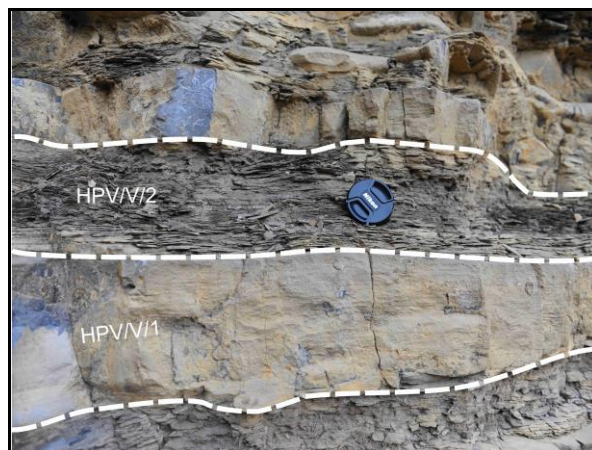
s hydraulickými vlastnostmi, na mozaiky pro pražské chodníky, stavební kámen a štět. V blízkém lomu V dolech byl navíc během 20. století těžen dolomit pro kladenské a vítkovické železárny.

V roce 1982 bylo území chuchelských lomů (celkem 13,43 ha) vyhlášeno přírodní rezervací Homolka (vyhláška č. 1/1982, ÚSOP: č.741). Celé území spadá pod přírodní park Radotínsko-Chuchelský háj. Hlavním předmětem ochrany jsou geologické fenomény území, důvodem ochrany jsou pak horninové odkryvy a přítomnost cenných vápnomilných a xerothermních společenstev skalních a travních stepí. V lomu Vápenice byl vyznačen mezinárodně uznávaný stratotyp hranice mezi lochkovským a pražským souvrstvím (stupeň lochkov a prag). Území je významným paleontologickým nalezištěm a klasickou lokalitou silurského stupně přídolí. Navíc se v těsné blízkosti tohoto lomu nachází šachtová pec („cylindrovka“ či „pacoldovka“), v níž se mezi lety 1898–1930 a během 2. světové války páčil zdejší vápenec. Dnes je chráněnou technickou památkou. Čulíkův a Žákův lom jsou nejbližší místa u Prahy, kde se dobýval materiál na černou chodníkovou mozaiku.

V hlavní stěně Čulíkova lomu (Obr. 3.17) je odkryt vrstevný sled deskovitých, vrstevnatých až jemně laminovaných vápenců tmavě šedivé až načernalé barvy, které náleží do přídolského souvrství. Mocnost jednotlivých desek nepřesahuje 0,5 m a jsou uloženy téměř vodorovně. Zdejší vápenec se rytmicky střídá s polohami tmavě hnědých až béžových vápenných břidlic, jejichž mocnost obvykle nepřesahuje 0,3 m. Tyto silurské vrstvy jsou bohaté na výskyt zkamenělin, konkrétně na faunu eurypteridních členovců, phyllocaridů, plžů, mlžů, hlavonožců a graptolitů. Hranice přídolského a nadložního lochkovského souvrství je zastížena v lomu Vápenice. Spodní polohy lochkovského souvrství zastupují černošedé deskovité kosošské a radotínské vápenec s vložkami tmavých vápenných břidlic. Pražské souvrství pokračuje dále sledem šedavých hlíznatých dvorecko-prokopských vápenců.



Obr. 3.17. Pohled na stěnu Čulíkova lomu ve Velké Chuchli. Vyznačena je poloha odběru vzorků z hlavní lomové stěny (HPV/V/1 a HPV/V/2) a vzorku HPV/V/3 v suti u paty odkryvu (Foto. R. Příkryl).



Obr. 3.18. Detail s deskovitými polohami přídolských vápenců, ve kterých byl odebrán vzorek HPV/V/1, a rozpadavými polohami vápenných břidlic, z nichž pocházel vzorek HPV/V/2 (Foto. R. Příkryl).

Území Velké Chuchle se věnovala řada geologických a paleontologických studií (Havlíček et al. 1958, Chlupáč et al. 1972, 1985, Chlupáč a Oliver 1989, Kříž et al. 1993, Chlupáč 1993). V soupisu lomů tehdejšího okresu Praha-jih je Čulíkův lom uveden pod číslem 35 jako nečinný (Vachtl 1948). Těžba na této lokalitě není reálná ani v budoucnu, a to vzhledem k nepřekonatelným střetům zájmů vyplývajících z ochrany celého území. Lomy na území Velké Chuchle lze označit za historické bez možnosti dalšího průmyslového využití.

V odkryvu hlavní stěny a v suti pod stěnou Čulíkova lomu (Obr. 3.17) byly dne 12.11.2014 odebrány 3 vzorky hornin ke studijním účelům. Vzorek označený jako HPV/V/1 pocházel z přibližně 40 cm mocné polohy přídolských vápenců, které představovaly dříve těženou surovinu využívanou pro výrobu kostek a výpal stavebního vápna (Obr. 3.18). Vzorek HPV/V/2 byl odebrán z nadložní

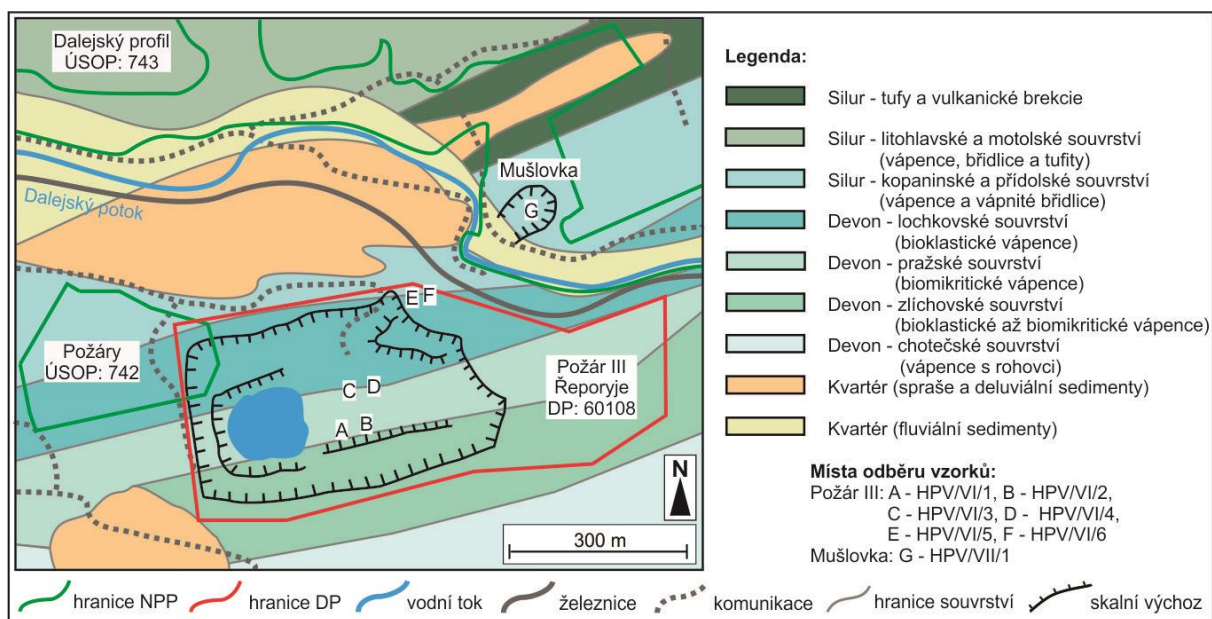
vrstvy tvořené silně rozpadavou vápnitou břidlicí (Obr. 3.18). Tato poloha byla ovzorkována z důvodu porovnání složení vápencové a břidličnaté polohy. Vzorek HPV/V/3 pocházel ze sutí u paty hlavní lomové stěny. Jednalo se o úlomky lavicovitých vápenců bez rozpadavých vápnitých břidlic.

### 3.4.6. Požár III

Ložisko označované jako Požár III, někdy též jako Řeporyje III nebo Řeporyje, se rozprostírá v údolí Dalejského potoka jihovýchodně od městské části Praha-Řeporyje, na západním okraji Prahy 5 (k.ú. Řeporyje) (Obr. 3.19). Jedná se o vytěžené a v současnosti rekultivované ložisko, které je spravováno společností Kamenolomy ČR s.r.o. Lom se rozkládá na dobývacím prostoru Řeporyje (č. 60108, rozloha 12,28 ha, vyhlášen 17.7.1961).

Zdejší surovina se začala těžit na přelomu let 1949–1950. Největší objem materiálu byl získán mezi lety 2002 a 2010. Surovina se využívala jako drcené kamenivo pro betonárky, obalovny asfaltových směsí, silniční a inženýrské stavby, kolejová lóže a na regulaci vodní toků. V 60. a 70. letech 20. století byly zdejší vápence též využívány jako cementářská surovina. V současnosti je lom zavážen průmyslovým inertním odpadem. V budoucnu je plánováno jeho využití k rekreačním účelům.

Horninový sled, zachycený v odkryvech lomu Požár III, začíná devonskými polohami lochkovského souvrství (stupeň lochkov) (Obr. 3.19), tvořeného tmavými radotínskými a světlejšími kotýskými vápenci. V nadloží lochkovského souvrství pokračují vápence pražského souvrství (stupeň prag), jež byly hlavní těženou surovinou. Zastiženy jsou zde světlé bioklastické koněpruské vápence, červenavé slivenecké vápence, světlé deskovité loděnické vápence, rezavě zbarvené řeporyjské vápence a šedavé hlíznaté dvorecko-prokopské vápence. V nadloží pražského souvrství je odkryto zlíchovské souvrství (stupeň zlíchov), konkrétně sled šedavých deskovitých zlíchovských vápenců.



Obr. 3.19. Zjednodušená geologická mapa lomů Požár III a Mušlovka s přílehlým okolím a vyznačenými místy odběru vzorků studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12-42, 2009).

Suroviny těžené na ložisku Požár III byly klasifikovány jako vápence k cementářským účelům, později, před ukončením těžby, byly vedeny jako surovina pro výrobu drceného kameniva. V roce 2010 činila expedice surovin z tohoto lomu 300 000 t. Od roku 2012 zde probíhá plánované ukládání 3 202 000 m<sup>3</sup> zeminy (Křtěnová et al. 2010). Ložiskově-geologickým průzkumem ložiska se zabývaly mnohé studie a posudky (Cmuntová et al. 1966, Čech et al. 1979, Neumannová 1979, Bárta et al.



1985). Další výzkumy na tomto ložisku prováděla Koptíková et. al. (2010a, 2010b). Vzhledem k ukončené těžbě a postupující rekultivaci nelze zdejší ložisko ani do budoucna hodnotit jako potenciálně využitelné.

V blízkosti lomu Požár III se nalézají další dvě netěžená ložiska vápenců, a to Požár I a Požár II. Území těchto lomů (celkem 4,31 ha) je od roku 1982 chráněno jako národní přírodní památka Požáry (vyhláška č. 3/1982, ÚSOP: č. 742). Důvodem ochrany je stratotyp mezinárodního významu pro svrchnosilurská pododdělení ludlow a přídol, odkrytý v zářezu cesty k lomu a opuštěný lom.

V lomu Požár III byly v centrální části v hlavní lomové stěně tvořící jižní okraj ložiska odebrány vzorky deskovitých zlíchovských (HPV/VI/1 a HPV/VI/2) (Obr. 3.20) a řeporyjských vápenců (HPV/VI/3 a HPV/VI/4). Vzorky radotínských (HPV/VI/5) a kotýských vápenců (HPV/VI/6) byly odebrány na bázi výchozů v severovýchodní části lomu (Obr. 3.21).



Obr. 3.20. Sled šedivých deskovitých zlíchovských vápenců v hlavní lomové stěně v jižní části ložiska s vyznačeným místem odběru vzorků HPV/VI/1 a HPV/VI/2.



Obr. 3.21. Polohy radotínských vápenců lochkovského souvrství v severovýchodní části lomu Požár III s vyznačeným místem odběru vzorku HPV/VI/5.

#### 3.4.7. Mušlovka

Lom Mušlovka leží na západním okraji Prahy 5 (k.ú. Řeporyje). Jedná se o historický stěnový lom v severozápadním úbočí svahu na levém břehu Dalejského potoka (Obr. 3.19). Celé území mezi městskými částmi Řeporyje a Slivenec bylo v minulosti výrazně ovlivněno těžbou vápenců. V blízkém okolí zmiňovaného lomu se zachovalo množství dokladů historické těžby – Lobolitová stráž, Červený lom, Vokounka a Rokel.

V lomu Mušlovka byly těženy lavicovité, až 8 m mocné polohy světle zbarvených bioklastických vápenců kopaninského souvrství (stupeň ludlow) silurského stáří, z nichž se pášlo stavební vápno. Těžba v tomto lomu probíhala přibližně od druhé poloviny 19. století do 30. let 20. století. Po jejím ukončení byl lom částečně zavezen odpadem ze sousedních lomů Vokounka a Rokel. V roce 1982 byla lokalita společně s okolními historickými lomy a skalními výchozy (celkem 23,78 ha) vyhlášena přírodní památkou Dalejský profil (vyhláška č. 3/1982, ÚSOP: č. 743). V roce 1992 byl status území změněn na národní přírodní památku. Společně s Prokopským údolím tvoří přírodní park Prokopské a Dalejské údolí. Ačkoli oblast neleží na území chráněné krajinné oblasti, je spravována AOPK ČR v rámci správy CHKO Český kras. Hlavním předmětem ochrany je geologická stavba území a v ní zastížené fenomény. V lomu Mušlovka se nachází opěrný profil k mezinárodnímu stratotypu hranice ludlow – přídolí, který je zároveň standardním profilem pro konodontovou biostratigrafii. Obdobně významný je i profil v sousedním Černém lomu, kde je odkryta hranice siluru a devonu. Mušlovka je i významným paleontologickým nalezištěm mezinárodního významu.

Odkryvy v lomu Mušlovka zachycují vrstevní sled lavicovitými vápenci svrchních poloh kopaninského souvrství, tvořeného světle šedivými až světle béžovými bioklastickými vápenci s hojným výskytem hlavonožců, ramenonožců, mlžů, graptolitů, trilobitů a lilijic. Ve vyšších patrech lomu je zastíženo přídolské souvrství, které je tvořeno jemnozrnnými vápenci a vápnitými břidlicemi.

Na lokalitě Mušlovka byla provedena řada regionálně-geologických a paleontologických studií (Walliser 1964, Kříž 1992, Kříž et al. 1986, Chlupáč 1993, 1999). Ložisko je uvedeno v soupisu lomů č. 42/330 (Prokop 1951) jako opuštěné a zároveň zavažené odpadem ze sousedních těžených lomů. Obnovení těžby na této lokalitě je v budoucnosti nereálné, a to z důvodu ochrany území jako národní přírodní památky. Lom tak lze označit jako historický, bez možnosti dalšího potenciálního průmyslového využití.

Ve spodní části defilé hlavní lomové stěny byl odebrán dne 30.4.2015 vzorek HPV/VII/1 šedavých bioklastických kopaninských vápenců (Obr. 3.22). Tento materiál pocházel z 2–3 m mocné ukloněné lavice. Reprezentoval dříve dobývanou surovinu, která byla využívána k výpalu stavebního vápna.



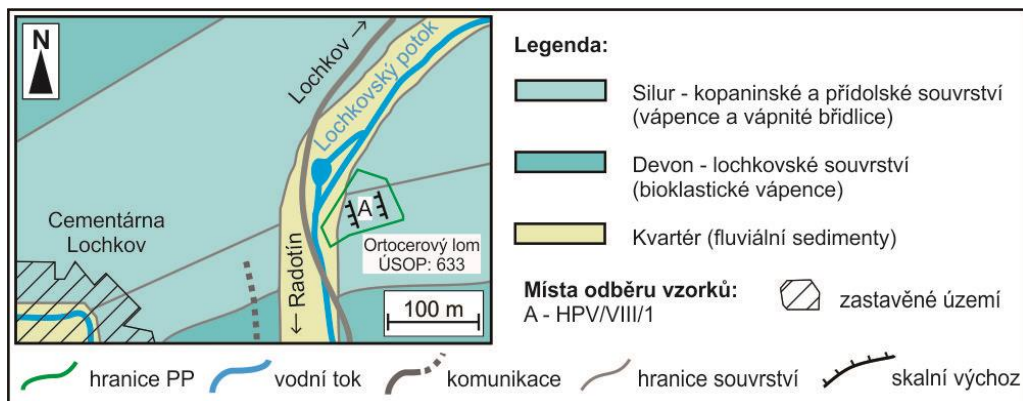
Obr. 3.22. Báze odkryvů lavicovitých bioklastických kopaninských vápenců v lomu Mušlovka s vyznačeným místem odběru vzorku HPV/VII/1.

#### 3.4.8. Ortocerový lom

Ortocerový lom, někdy taktéž označovaný jako ortocerový „lůmek“, je malý opuštěný lom ležící jz. od městské části Praha-Lochkov (k.ú. Lochkov) nedaleko cementárny Lochkov. Je jedním z odkryvů na svazích levého břehu Lochkovského potoka (Obr. 3.23).

Lom byl založen v poloze hlavonožcových (ortocerových) vápenců kopaninského souvrství, v minulosti oblíbených jako lešitelný kámen (Rybařík 1994). Další odkryvy vznikly následkem rozsáhlé sběratelské činnosti. Ortocerový lom je významným a bohatým paleontologickým nalezištěm. Zdejší území (celková rozloha 0,53 ha) bylo v roce 1977 vyhlášeno přírodní památkou (výnos č. 9861/76, ÚSOP: č. 633). Předmětem ochrany jsou horninové vrstvy zastížené v odkryvech, důvodem ochrany je základní opěrný geologický profil k mezinárodnímu stratotypu hranice ludlow – přídol (svrchní silur) a ochrana lokality jako bohatého paleontologického naleziště s hojným výskytem pozůstatků hlavonožců, graptolitů, mlžů a trilobitů.

Na lokalitě jsou zastíženy střední až svrchních polohy kopaninského (ludlow) a spodní polohy přídolského souvrství. Převažují zde bioklastické, vrstevnaté, šedivé až tmavě šedivé vápence a vápnité břidlice s výraznou lavicí modrošedého bioklastického hlavonožcového (ortocerového) vápence o mocnosti 1–1,5 m. Nad lavicí hlavonožcového vápence pokračují bioklastické kopaninské vápence s vložkami vápnitých břidlic, které plynule přecházejí do bioklastických přídolských vápenců. Spodní partie výchozů je zakryta mocnou polohou suti, která vznikla během těžby a činností sběratelů.



Obr. 3.23. Zjednodušená geologická mapa Ortocerového lomu a jeho blízkého okolí s vyznačeným místem odběru studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

Lokalitě se věnovala řada geologických a paleontologických studií (Kříž a Schmittová 1963, Paris a Kříž 1984, Kříž et al. 1986, Kříž 1992). Lokalita je uvedena v soupisu lomů tehdejšího okresu Praha-jih pod číslem 79 (Vachtl 1948). Lom je zde popisován jako opuštěný. Vzhledem k nepřekonatelným střetům zájmů pramenících z ochrany území jako přírodní památky je budoucí obnova těžby nereálná. Jedná se o historickou lokalitu bez potenciální možnosti dalšího využití.

Ve střední části výchozu bioklastických, šedavě zbarvených kopaninských vápenců (mimo lavici ortocerového vápence), byly odebrány dne 20.4.2015 vzorky označené jako HPV/VIII/1 (Obr. 3.24). Reprezentovaly zde nejčastěji zastoupený typ vápence, který byl v minulosti průmyslově využíván.



Obr. 3.24. Poloha kopaninských vápenců odkrytá v Ortocerovém lomu, ze které byl odebrán vzorek HPV/VIII/1.

### 3.4.9. Barrandovské skály

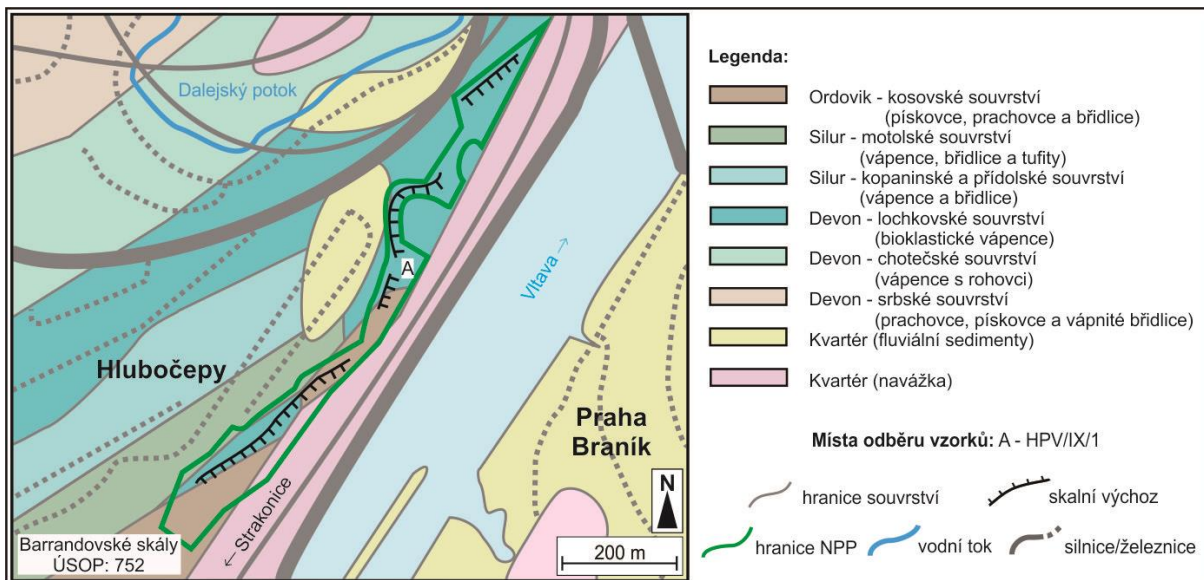
Barrandovské skály vystupují v jihozápadní části Prahy 5 (na rozhraní k.ú. Malé Chuchle a Hlubočep) jako výrazný morfologický útvar na levém břehu Vltavy. Vlivem těžby zde vzniklo obnažené, několik set metrů dlouhé skalní defilé, které se táhne od jihu z Malé Chuchle až po západní část Hlubočep u Barrandovského mostu.

Skalní defilé vzniklo postupným rozšiřováním a odtěžováním skal, které původně sahaly až k Vltavě. První úseky byly vylámané v roce 1742 francouzskými vojsky během prusko-francouzského konfliktu z důvodu výstavby spojnice mezi Malou Chuchlí a Hlubočep. Další rozšiřování a úpravy této komunikace byly provedeny v roce 1846, během 60. let 19. století, v období 2. světové války a později i v 60. letech 20. století. Z okolních výchozů a menších lomů byl dobýván vápence, který se využíval



jako surovina pro výpal vápna nebo jako drcený kámen. Tyto malé lomy v místech dnešní železnice a silnice mezi Malou Chuchlí a Hlubočepy byly občasně těženy do první poloviny 20. století. Před 2. světovou válkou zde těžba ustala a v pozdějších letech již nedošlo k její obnově. V roce 1982 byla na území o celkové výměře 11,57 ha vyhlášena národní přírodní památka Barrandovské skály (vyhláška č. 4/1982, ÚSOP: č. 752). Péčí bylo pověřeno regionální pracoviště Střední Čechy AOPK ČR. Předmětem ochrany je zdejší geologická stavba a zastižené geologické struktury. Důvodem ochrany je pak unikátní a mezinárodně významný stratigrafický profil silurskými a devonskými horninami dokumentující vývoj pražské pánve během paleozoického období. Jedná se o bohatou paleontologickou lokalitu mezinárodního významu a klasický příklad disharmonického vrásnění, které postihlo zdejší sedimenty během variské orogeneze.

Profil Barrandovských skal je tvořen polohami vápenců spodního devonu lochkovského (stupeň lochkov) a pražského souvrství (stupeň prag) (Obr. 3.25). Lochkovské souvrství začíná v nejnižší části profilu bioklastickými krinoidovými vápenci s místně vyvinutou intraformační brekcií. V nadloží pokračují tmavě šedé až černé deskovité kosořské vápence s vložkami tmavých vápnitých břidlic. Právě kosořské vápence jsou nejvíce postiženy disharmonickým vrásněním. Nejsvrchnější polohy lochkovského souvrství tvoří světlé bioklastické kotýské vápence. Pražské souvrství je v severní části skalního defilé zastiženo ve formě hrubozrnných sliveneckých a nadložních hlíznatých dvorecko-prokopských vápenců.



Obr. 3.25. Zjednodušená geologická mapa Barrandovských skal a jejich blízkého okolí s vyznačeným místem odběru studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 12–42, 2009).

Území Barrandovských skal bylo zpracováno v mnoha regionálně-geologických i paleontologických studiích (Chlupáč et al., 1972, Chlupáč a Kukul 1988, Röhlich 2010, 2012). V soupisu lomů jsou zdejší ložiska uvedena pod č. 42/66–79 (Prokop 1951) jako opuštěná. Těžba vápenců v místech Barrandovských skal je do budoucna zcela vyloučena, a to z důvodu střetů zájmů pramenících z ochrany daného území a těsné blízkosti významných dopravních komunikací (železniční trati Praha – Beroun a silničního spoje Praha – Strakonice).

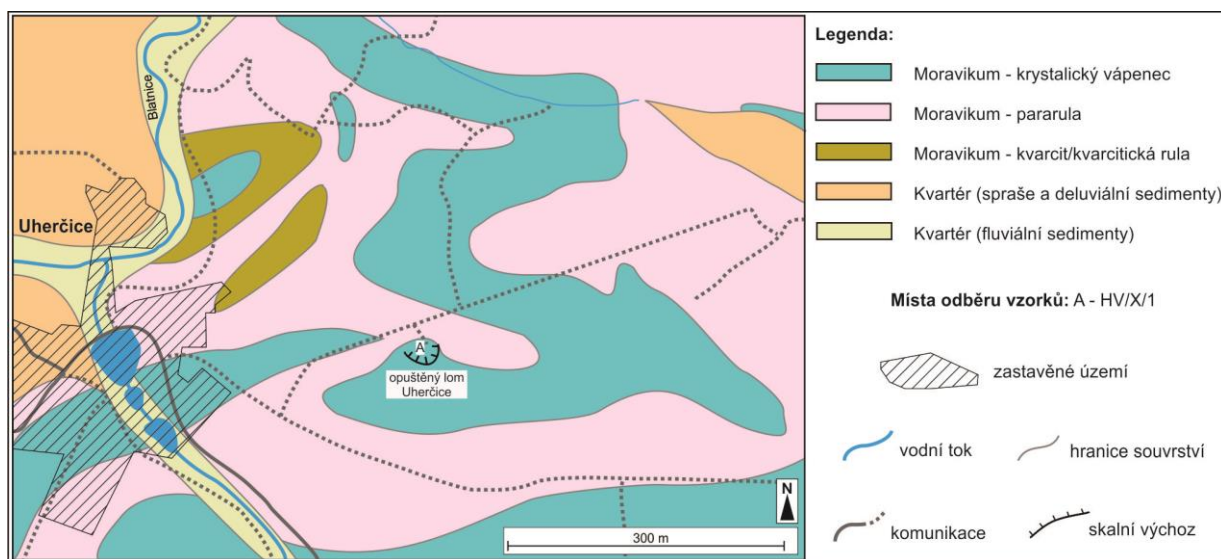
V hlavní stěně odkryvu byly v její střední části dne 6.5.2015 odebrány vzorky deskovitých kosořských vápenců označených jako HPV/IX/1. Pocházely z přibližně 0,3 m mocné ukloněné vrstvy tvořené tmavě šedě až černě zbarvenými vápenci (Obr. 3.26). V podloží i nadloží této vrstvy se vyskytovaly tenké, 5–10 cm mocné polohy rozpadavých, tmavě šedých až černých vápnitých břidlic. Odebrané vzorky vápenců reprezentovaly dříve těženou a zpracovávanou surovinu.



Obr. 3.26. Pohled na jižní část Barrandovských skal s polohami tmavě zbarvených deskovitých kosořských vápenců zachovaných v ukloněných vrstvách, mezi nimiž jsou přítomny tenké proplásky vápnitých břidlic. Na obrázku je schematicky naznačen průběh vrstvy, ze které byl odebrán vzorek HPV/IX/1.

### 3.4.10. Uherčice

Lokalita Uherčice leží východně (Obr. 3.27) od stejnojmenné obce poblíž zámeckého parku (k.ú. Uherčice) v okrese Znojmo. Jedná se o lokalitu, kde je zastížen a odkryt pruh krystalických vápenců, které byly v minulosti využívány k různým stavebním účelům.



Obr. 3.27. Zjednodušená geologická mapa lokality Uherčice a blízkého okolí s vyznačeným místem odběru studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 33–21, 2009).

Písemné zprávy dokládají těžbu a využívání zdejší suroviny během výstavby renesančního uherčického zámku v 16. století. Krystalický vápenec byl těžen jako stavební kámen, blokový přírodní kámen i jako surovina pro výpal stavebního vápna (Rybařík 1994, Dvořák 1998). V pozdějších letech byla přímo v uherčickém lomu zřízena vápenka. Těžba ve zdejším lomu byla ukončena na začátku 20. století. V současnosti lom slouží jako skládka odpadu a je postupně zavážen (Obr. 3.28).

Ložisko Uherčice leží na území geologické jednotky moravika v moravskoslezské oblasti Českého masivu. Zdejší, v minulosti těženou surovinou, je středně zrnitý, páskovaný, světle modrošedý až tmavošedý krystalický vápenec s kolísavou příměsí grafitu, dolomitu a silikátů. Je řazen do vranovsko-šafovské skupiny. Často bývá nepravidelně rozpukaný, pevný, avšak poměrně málo

trvanlivý. V okolí se jeho polohy střídají s komplexy tvořenými metamorfovanými horninami, především biotitickými pararulami, kvarcity, erlány a amfibolity.



Obr. 3.28. Současný stav uherčického lomu.

Zhodnocením zásob a surovinami v lomu Uherčice se zabývaly některé závěrečné zprávy a surovinové posudky (Kalášek 1954, Kalášek a Weiss 1954, Onderka a Tvrđý 1966, Maroušek 1972, Marek 1973). V soupisu lomů je lokalita uvedena pod č. 157 (Kalášek a Polák 1950). Ložisko je zde vedeno jako nečinné. Obnovu těžby v tomto prostoru nelze předpokládat ani v budoucnu, neboť značná část zásob byla již vytěžena. Lom je navíc zavážen odpadem a využíván jako skládka, což vedlo k nenávratné ztrátě autentické suroviny, která mohla posloužit při plánovaných opravách uherčického zámku.

Na ložisku Uherčice byly odebrány vzorky světlých páskovaných krystalických vápenců, v práci dále označovaných jako HV/X/1. Odběr studijního materiálu provedl prof. Příkryl. Z dostupných závěrečných zpráv a surovinových posudků bylo možné usuzovat, že daná surovina představuje jen velmi slabě hydraulický materiál vhodný spíše pro výpal vzdušného vápna. Byl však do práce zařazen pro porovnání vlastností vzorku krystalického vápence s klasickými sedimentárními typy. Dalším důvodem studia této suroviny bylo analyzování materiálu, kde je křemík vázán hlavně na silikátové minerály (aktinolit a tremolit), jen omezeně se vyskytuje ve formě křemene.

#### 3.4.11. Kurovice

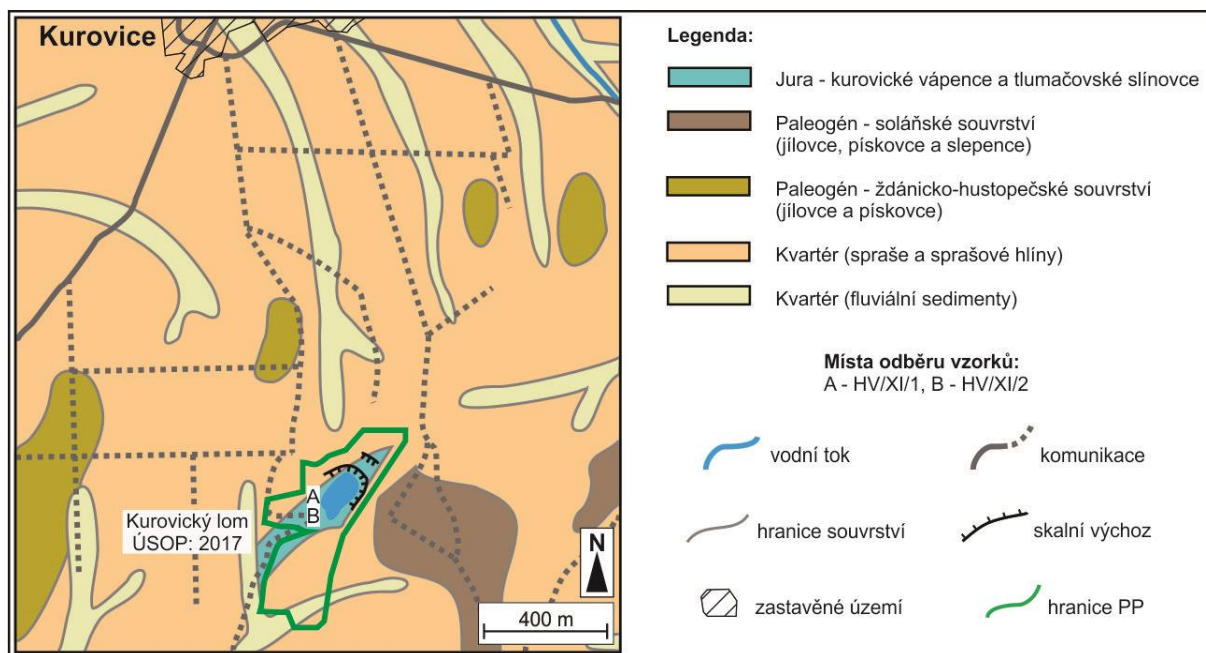
Lom Kurovice leží na západním úbočí vrchu Křemenná (315 m.n.m.), přibližně 1,5 km od obce Kurovice (k.ú. Kurovice) nedaleko Tlumačova v okrese Kroměříž (Zlínský kraj) na pomezí Hornomoravského úvalu a Hostýnských vrchů. Vlivem těžby zdejších vápenců zde vznikla výrazná terénní deprese, která je v současnosti částečně vyplněna vodou. Jedná se o významné historické ložisko, kde byla v minulosti těžena a zpracovávána surovina pro výrobu silně hydraulického stavebního pojiva označovaného jako „kurovina“.

Těžba ve zdejším lomu je věrohodně doložena již v 19. století, ale bude zřejmě ještě staršího data. Největší rozmach těžby nastal s výstavbou cementárny v Tlumačově (1872), kterou založil Karel Maxmilián hrabě von Seilern – Aspang. Nejprve se zde pálilo silně hydraulické vápno až přírodní cement, postupně se přešlo na výrobu portlandského cementu. Těžba v lomu i provoz cementárny byly ukončeny v 90. letech 20. století. Kurovický lom, který spravovala společnost Českomoravský cement a.s., byl následně rekultivován. V roce 1999 byla na území 15,39 ha vyhlášena přírodní památka Kurovický lom (podle vyhlášky č. 2/99, ÚSOP: č. 2017). Účelem zřízení této přírodní památky byla ochrana geologických fenoménů a paleontologického naleziště mezinárodního významu a ochrana zvláště chráněných druhů obojživelníků a plazů, kteří se zde vyskytují. V roce 2005 byl kurovický lom zařazen i na seznam lokalit NATURA 2000. Jedná se o významnou lokalitou dokládající historické využívání surovin na výrobu hydraulických stavebních pojmů. Lom je navíc typickým místem výskytu



kurovických vápenců a tlumačovských slínovců v oblasti magurského flyše na střední Moravě. Lokalita je dále významným paleontologickým nalezištěm (především „aptychů“ – vyklenutých destiček uzavírajících ústí amonitů) a cenným přírodním územím (Benešová et al. 1962, 1968).

Hlavními horninami zastíženými v profilu kurovického lomu jsou vrstevnaté jílovité vápence a slínovce, světle šedé až béžové barvy, s jemně rozptýlenou hlinito-křemičitou příměsí. Jedná se o flyšové sedimenty magurské skupiny příkrovů patřící do bradlového pásma svrchní jury (kurovické vápence) a spodní křídly (tlumačovské slínovce) (Obr. 3.29). Kromě těchto vápenců a slínovců jsou zde odkryty svrchnokřídové brekcie soláňského souvrství (Obr. 3.29) (Benešová et al. 1962, 1968).



Obr. 3.29. Zjednodušená geologická mapa lokality Kurovice a blízkého okolí s vyznačenými místy odběru studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 25–31, 2009).

Kurovický lom je v soupisu lomů uveden pod č. 48 (Pokorný 1947). Jeho geologickou stavbou se zabývaly studie Benešové et al. (1962, 1968). Ložiskově-geologický průzkum a výpočet zásob provedl Hlavatý (1954).

Vzhledem k rekultivaci, která na ložisku proběhla (Obr. 3.30), nebylo možné odebrat materiál k experimentálnímu výzkumu přímo z lomových stěn. Vzorky proto byly odebrány z výkopové rýhy v centrální části lomu (Obr. 3.31). Z něho byly dne 21.5.2015 vybrány vzorky, které litologicky náleží do souvrství kurovických vápenců. Jednalo se o světlejší, bělavé vzorky označené jako HV/XI/1 a tmavší, béžové až světle šedivé vápence označené jako HV/XI/2.



Obr. 3.30. Současný stav ložiska Kurovice po rekultivaci. Pohled na severozápadní stěnu lomu.



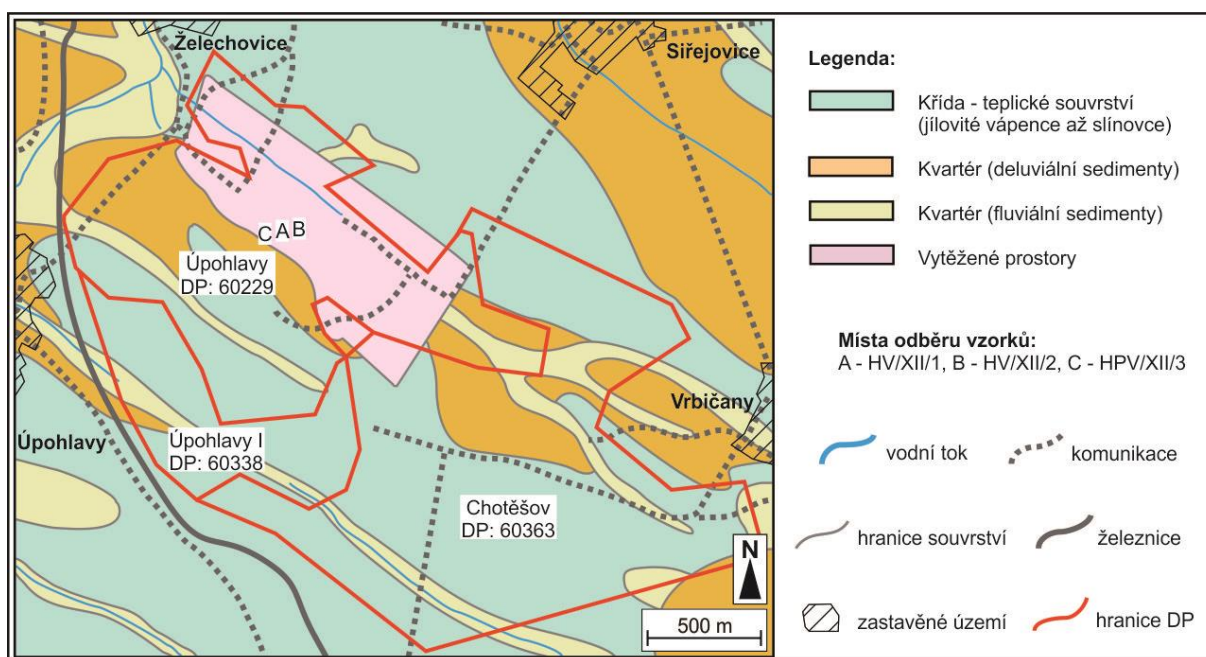
Obr. 3.31. Materiál z výkopové rýhy, z něhož byly vybrány vzorky HV/XI/1 a HV/XI/2.

### 3.4.12. Úpohlavy

Povrchový etážový lom Úpohlavy (lom IV) je otevřen jihovýchodně od stejnojmenné obce na k.ú. Úpohlavy, Želechovice, Sirejovice, Vrbičany a Černiv v okrese Litoměřice v Ústeckém kraji. Společností Lafarge Cement a.s. jsou zde těženy svrchnokřídové horniny, které jsou hlavní zpracovávanou surovinou k výrobě cementářského slínku v nedaleké čížkovické cementárně. Těžba probíhá na území dobývacího prostoru Úpohlavy (č. 60229, rozloha 167,16 ha, vyhlášen 2.11.1967), Úpohlavy I (č. 60338, rozloha 53,95 ha, vyhlášen 16.11.1991) a Chotěšov (č. 60363, rozloha 220,14 ha, vyhlášen 19.12.2002).

Těžba sedimentárních hornin v okolí Úpohlav a Čížkovic probíhala již během 19. století, kdy zdejší menší lomy zásobovaly místní čížkovickou vápenku. Ta však byla roku 1860 zrušena, a to kvůli nevyhovujícím skrývkovým podmínkám v lomech. Nová vápenka byla zprovozněna roku 1893. Produkovala kvalitní hydraulické vápno. O pět let později, roku 1898 zde vznikla cementárna, oficiálně Sasko-česká továrna na portlandský cement. Po první rekonstrukci v roce 1910 byl zaveden výpál slínku v rotační peci. V roce 1933 byl provoz odkoupen Královedvorskou cementárnou, roku 1938 přešla do majetku německého závodu v Drážďanech. Po znárodnění v roce 1945 následovalo vytvoření samostatného národního podniku Čížkovická cementárna a vápenice. Zastaralá technologie a nedostatečná kapacita závodu pak vedla v první polovině 70. let k vybudování nové cementárny. Postupem času docházelo v přilehlých lomech k rozšiřování těžby až na současnou úroveň, kdy probíhá v pořadí již ve čtvrtém lomu (Úpohlavy-Chotěšov, lom IV), který leží zhruba 3 km od vlastní cementárny, kam je vytěžena surovina dopravována pásovým dopravníkem. V lomu IV se těží od roku 1974. Od poloviny 90. let 20. století je majitelem zdejšího areálu francouzská společnost Lafarge Cement a.s.

Na ložisku Úpohlavy (lom IV) jsou odkryty horniny spodní části teplického souvrství české křídové pánve (Obr. 3.32). V drenážním korytě na dně lomu je zachycena i nejsvrchnější část jizerského souvrství s tmavošedými vápnitými jílovci relativně bohatými na organickou hmotu a pyrit. Na ně ostře nasedají světlé šedavé jílovité vápence až slínovce teplického souvrství, které jsou hlavní těženou a zpracovávanou surovinou. Jílovitá skrývka je kvalitním, málo propustným a dobře hutnitelným materiálem využitelným ve stavebnictví, používá se např. při budování protipovodňových valů. Její mocnost se v průměru pohybuje kolem 3,5 m.



Obr. 3.32. Zjednodušená geologická mapa lokality Úpohlavy a blízkého okolí s vyznačenými místy odběru studijního materiálu (upraveno podle: ČGS 1 : 50 000, GM 02–43, 2009).

Ložisko Úpohlavy (lom IV) představuje největší a nejvýznamnější ložisko karbonátových hornin v severozápadních Čechách. Zdejší suroviny jsou klasifikovány jako jílovité vápence pro výrobu cementu. Současné zásoby ložiska činí 40 mil. t, což při roční těžbě 1 mil. t dává životnost ložiska na dalších 40 let. Celkový přesun materiálu v rámci lomu však dosahuje ročně až 2 mil. t. Odtěžené části ložiska a původní lomy jsou postupně rekultivovány a předávány k opětovnému zemědělskému užívání. Rozloha plně zrekultivovaných ploch činí v současnosti 80 ha. Na 15 ha probíhá tříletá biologická rekultivace a dalších 13 ha je nyní připravováno k položení ornice.

Zásobami a ložiskově-geologickým průzkumem se zabývaly mnohé práce a závěrečné zprávy (Krutský a Zelinková 1977, Gloeckner et al 1990, Břízová et al. 1994, Hrzina a Krutský 1998, Hrzina et al. 2004 a 2009). Další regionálně-geologické a paleontologické práce poukázaly na to, že lokalita je velmi cenná z hlediska sedimentologického vývoje (sekvenční stratigrafie, záznam synsedimentární tektonické deformace) (Čech et al. 1996, Ekrt et al. 2001). Nalézá se zde velmi zachovalá a druhově rozmanitá fosilní fauna bezobratlých i obratlovců (Čech et al. 1980, 1996). Jedná se tak o významný studijní profil a cennou paleontologickou lokalitu.

Na ložisku Úpohlavy v lomu IV byly dne 4.6.2015 odebrány vzorky vápenců ze tří různých poloh teplického souvrství (Obr. 3.33 a 3.34). V jihozápadní stěně lomu, ve střední úrovni odkryvů, byl z 1–2 m mocné vrstvy získán vzorek HV/XII/1. Ze spodní polohy mocné 2–4 m, která tvoří bázi ložiska, pocházel vzorek HV/XII/2. Tato poloha je označována jako tzv. hlavní poloha cementářských vápenců, které jsou v současnosti hlavní těženou a zpracovávanou surovinou. V nadložní vrstvě, mocné 2–3 m, byl odebrán vzorek HV/XII/3. Z této svrchní vrstvy byl v minulosti těžen materiál pro výrobu hydraulického vápna a přírodního cementu. Záměrem odběru těchto vzorků bylo získání studijního materiálu mesozoického stáří a jejich porovnání se staršími (paleozoickými) vápenci, jakož i porovnání surovin pocházejících z vrstev využívaných v současnosti k cementářským účelům a vrstev těžených a zpracovávaných v minulosti na výrobu hydraulického vápna.



Obr. 3.33. Pohled na jihozápadní stěnu ložiska Úpohlavy (lom IV) od jihovýchodu s vyznačeným průběhem jednotlivých vrstev, kde byly odebrány vzorky HV/XII/1, HV/XII/2 a HV/XII/3



Obr. 3.34. Detail jihozápadní stěny ložiska Úpohlavy (lom IV) (pohled od severovýchodu) s vyznačeným průběhem jednotlivých vrstev, kde byly odebrány vzorky HV/XII/1, HV/XII/2 a HV/XII/3





## 4. METODIKA A ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ

### 4.1. Metody studia vlastností suroviny

#### 4.1.1. Makroskopický popis suroviny

Makroskopický popis odebraných vzorků karbonátových hornin byl proveden na čerstvém materiálu bezprostředně po odběru na jednotlivých lokalitách. Popis se soustředil zejména na barvu, zrnitost, stavbu horniny či přítomnost žilek, přeměn apod. Vzhledem k velmi jemnozrnnému charakteru odebraných vzorků nebylo možné většinou určit přítomné minerály prostým okem.

#### 4.1.2. Studium suroviny pomocí optické mikroskopie

Mikroskopické studium výbrusů v petrografickém optickém mikroskopu představuje základní metodu zkoumání všech typů hornin (Dudek et al. 1962, Ingham 2011). Poskytuje nezbytné informace nejen o mineralogickém (fázovém) složení studovaného materiálu, ale též o vzájemných vztazích horninotvorných složek a jejich prostorovém uspořádání, tedy o vnitřní stavbě.

Pro účely mikroskopického studia byly z každého typu vápencové suroviny zhotoveny zakryté a nezakryté výbrusy standardních rozměrů (zhotovila pí. Němcová, ČGS). Plocha výbrusu byla orientována kolmo k sedimentární vrstevnatosti či metamorfni foliaci; v případě přítomnosti dalších jevů (např. švů tlakového rozpouštění, přítomnosti druhotných žilek), byl řez volen tak, aby tyto jevy byly výbrusem zastíženy.

Během mikroskopického studia byly popsány přítomné minerály, které byly optickým mikroskopem rozlišitelné. Kromě vlastních horninotvorných minerálů byla pozornost věnována přítomnosti bioklastů, u nichž byl zaznamenán tvar, velikost, stupeň zachování apod. Pomocí studia výbrusů optickým mikroskopem byly popsány i další jevy související s vnitřní stavbou studovaných materiálů, tedy přítomnost sedimentární vrstevnatosti, či metamorfni foliace, diagenetických prvků či pozdějších přeměn, včetně přítomných zvětrávacích či alteračních jevů.

Mikroskopické studium suroviny provedl autor této disertační práce pomocí mikroskopu Leica DMLP. Vybrané jevy byly dokumentovány připojeným digitálním fotoaparátem Canon EOS 1100D v laboratoři optické mikroskopie ÚGMNZ PřF UK v Praze.

#### 4.1.3. Studium suroviny pomocí optické mikroskopie s katodovou luminiscencí

Termínem katodová luminiscence je označována emise viditelného světla, která je vyvolána dopadem proudu urychlených elektronů na horninový vzorek (Barbin et al. 1991). Působení elektronů na minerály ve vzorku vede ke vzniku fotonů v široké oblasti ultrafialového, viditelného a infračerveného záření. Jako důsledek srážky fotonů s minerály vznikají čtyři základní typy interakcí. Některé fotony se přímo odrážejí od povrchu minerálů, u dalších dojde k lomu, jiné jsou minerálem absorbovány a další procházejí bez zjevné interakce (Pagel et al. 2000).

Katodoluminiscenční jevy výrazně ovlivňují chemické prvky obsažené v minerálech. Podle jejich účinků je lze rozdělit na tzv. aktivátory, stabilizátory a zhasědla (Rémond et al. 1992). Aktivátory jsou stopové prvky (tranzitní kovy, prvky vzácných zemin a aktinoidy) obsažené v krystalové mřížce daného minerálu, které podporují vznik katodové luminiscence. Zásadně se pak projevuje i celková symetrie a valence atomů daných prvků (Barbin a Schvoerer 1997). Nejvýznamnějšími aktivátory katodové luminiscence u karbonátových hornin jsou  $Mn^{2+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  a  $Eu^{3+}$ . Jejich minimální efektivní koncentrace v kalcitu a dolomitu je 10–20 ppm. Přítomnost stabilizátorů se významně neprojevuje na intenzitě katodové luminiscence. Patří mezi ně především  $Pb^{2+}$  a  $Ce^{3+}$  v koncentracích převyšujících 10 ppm. Prvky označované jako zhasědla tlumí intenzitu katodové luminiscence.

Nejvýznamnějšími zhašedly jsou  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  v minimálních koncentracích 30–35 ppm (Machel 2000). Luminiscence karbonátových hornin a její intenzita bývá dále značně ovlivněna zonálností krystalů, případně jejich redepozicí či rekrystalizací (Houzar a Leichmann 2003). Při těchto procesech dochází k porušení a vymazání růstových zón v krystalech (Machel 2000). Značný vliv má taktéž celková geochemie vodního prostředí a distribuční koeficienty (Pagel et al. 2000).

Zařízení umožňující pozorování katodové luminiscence se dělí podle budící energie na tzv. „studené“ a „horké“ katody. „Studené“ katody jsou připojovány k optickým mikroskopům. „Horké“ katody pracují ve spojení se skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) nebo transmisním elektronovým mikroskopem (TEM) (Marshall a Kop 2000).

Katodoluminiscenční studium bylo v této práci použito pro získání doplňujících informací o mineralogickém složení vzorků a vzájemných vztazích jednotlivých horninotvorných složek, zejména pak pro odlišení kalcitové a dolomitové složky. Pomocí této metody bylo možné detailně studovat vybrané mikrofosílie, zonálnost některých minerálů (např. zrn dolomitu) či identifikovat nekarbonátové minerály (např. živce).

K pozorování byly použity leštěné nezakryté výbrusy. Studium probíhalo pomocí mikroskopu Leica DMLP, ke kterému byla připojena studená katoda CCI 8200 Mk4. Zařízení pracovalo s následujícími parametry: napětí 14,3–14,7 kV a proud 323–349  $\mu\text{A}$ . Vybrané jevy byly zachyceny digitálním fotoaparátem Canon EOS 1100D. Pozorování provedl autor této disertační práce v laboratoři optické mikroskopie ÚGMNZ PřF UK v Praze.

#### 4.1.4. Studium suroviny pomocí skenovací elektronové mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzními spektrometrií (SEM/EDS) je pokročilou analytickou zobrazovací metodou, umožňující zobrazení a studium prvkového složení objektů s velikostí nad 1  $\mu\text{m}$  (De Gree 2016). Vzorek, umístěný ve vakuové komoře, je vystaven proudu elektronů. V případě užití skenovacího elektronového mikroskopu není elektronový paprsek statický, ale probíhá po vzorku a pokrývá v jednom okamžiku vždy jen jeho malou plochu (rastruje). Výsledný obraz je pak tvořen pomocí sekundárních nebo zpět odražených elektronů, které umožňují pozorovat rozdíly v relativní průměrné atomové hmotnosti studovaných materiálů (Goldstein et al. 1992).

Princip elektronové mikroskopie je založen na dopadu svazku elektronů na vzorek a jejich průniku do obalu atomu. Zde dochází ke kolizi, která má za následek vybuzení tzv. zpětně odražených elektronů (BSE) a k předání energie primárních elektronů vzorku, jenž následně uvolní sekundární elektrony (Baghaei et al. 2007). Tyto elektrony se vyznačují charakteristickou energií, která je detekována a umožňuje sestavit záznam povrchu ve vysokém rozlišení. Interakcí elektronů vzniká i charakteristické rentgenové záření a katodová luminiscence (Goldstein et al. 1992). Tyto signály lze zpracovávat a získat tak další informace o studovaném vzorku. Pro přesnější určení přítomných složek lze využívat i bodovou analýzu pomocí energiově dispersního spektrometru (EDS), která se používá pro studium kvantitativního zastoupení prvků (De Gree 2016).

V této práci byly pomocí SEM/EDS studovány vzorky jednotlivých typů vápencových surovin. Výstupem pozorování byly snímky ve zpět odražených elektronech, kde různé odstíny šedi odpovídaly hodnotám odražené energie (Danilatos 1986). Dalším výstupem byly chemické mikroanalýzy se zastoupením hlavních oxidů. Tento typ analýz umožnil během přímého pozorování ověřit chemické složení na vybraném místě vzorku. Využitím semikvantitativního kompozičního mapování vznikly prvkové mapy vybraných karbonátových hornin, které vystihovaly prostorové rozložení zájmových prvků (Ca, Mg, Si, Al, K a Fe). Zvolená barevná škála na získaných snímcích odpovídala relativnímu zastoupení prvků ve studovaných vzorcích.

Studium vzorků pomocí SEM/EDS bylo provedeno autorem této disertační práce za asistence operátora Mgr. Martina Racka Ph.D. na mikroskopu TESCAN Vega s detektorem zpětně odražených elektronů X-Max 50 Oxford Instruments v Laboratoři elektronové mikroskopie Ústavu petrologie a strukturní geologie PřF UK v Praze. Pro pozorování byly použity nezakryté výbrusy s leštěným povrchem. Studované preparáty byly pokryty tenkou vrstvičkou uhlíku, který zajistil lepší vodivost a zároveň odvod negativního náboje vznikajícího na nevodivých plochách vzorků (De Gree 2016).

#### 4.1.5. Chemické složení vzorků surovin

Znalost chemického složení patří k základním informacím nezbytným pro posouzení kvality studované vápenické suroviny a její potenciální využitelnosti (Taylor 1997, Eckel 2005). Z používaných metod instrumentálních (např. rentgenfluorescenční spektrometrie) anebo „klasických“ rozkladů (silikátová analýza) byla vybrána druhá možnost.

Vzorky hornin určených na silikátovou analýzu byly připraveny v drtírně ÚGMNZ PřF UK v Praze primárním drcením na čelistovém drtiči na frakci 2–3 cm. Tento materiál byl sekundárně a terciárně drcen v menším typu čelistového drtiče na frakci do 0–3 mm. Vzniklý materiál byl dále zpracováván mletím ve vibračním mlýnu po dobu 30 minut. Surovina byla dále následně kvartována a vážena na vzorky o hmotnosti 15 g.

Při silikátové analýze byl nejdříve proveden rozklad titrací a vážkové stanovení  $\text{SiO}_2$  (Kirschenbaum 1983). Zároveň tak byl získán zásobní roztok, ze kterého byly komplexometrickou titrací stanoveny obsahy oxidů  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$  (Potts 1995). Pomocí spektrofotometrie bylo následně zjištěno množství  $\text{TiO}_2$  (Kirschenbaum 1983). Zásobní roztok získaný kyselým rozkladem byl posloužit pro stanovení  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$  metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie (AAS) a spektrofotometrickým stanovením  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Potts 1995). Obsah  $\text{FeO}$  byl určen ze samostatného rozkladu kyselinami potenciometrickou titrací. Vážkově byl zjištěn obsah  $\text{CO}_2$  a síranů ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) po žihání na  $1000^\circ\text{C}$  (Johnson a Maxwell 1981). Tato měření byla provedena na pracovišti Laboratoře geologických ústavů na PřF UK v Praze.

#### 4.1.6. Normativní výpočty

Na základě výsledků silikátové analýzy byl vypočítán obsah normativního kalcitu, dolomitu a teoretického nerozpustného zbytku podle Miche et al. (2013). Výpočet vycházel ze zjištěných obsahů  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$ , kdy bylo nejprve vypočítáno zastoupení  $\text{Ca}$  a  $\text{Mg}$ , následně pak obsah normativního kalcitu, dolomitu a teoretického nerozpustného zbytku.

Z výsledků silikátové analýzy vycházely i výpočty obsahu normativních minerálů pomocí algoritmů MINLITH (Rosen et al. 2000) a SEDMIN (Kackstaetter 2014). Tyto programy jsou určeny pro zjištění normativního složení sedimentárních hornin (Rosen et al. 2000). Programy se skládají z velkého počtu aritmetických operací, které vytvářejí souhrnný algoritmus. Během procesu výpočtu řeší každá operace rovnice rozdělování hlavních oxidů na normativní minerály (Rosen et al. 2004). Přesnost výpočtů algoritmu MINLITH byla statisticky odhadnuta na základě výsledků dalších studií a pohybuje se u hlavních minerálů mezi 5–15 % (Rosen et al. 2000).

#### 4.1.7. Prášková RTG difrakce

##### 4.1.7.1. Principy metody

Prášková RTG difrakce je analytická metoda používaná při fázovém rozboru pevných krystalických látek (Kraus 1985). Tato metoda je založena na identifikaci krystalových ploch na základě měření zesílených intenzit (difrakčních maxim) odraženého rentgenového záření. Analyzuje se práškový preparát, ve kterém je v ideálním případě přítomno nekonečné množství zcela nahodile orientovaných částic. K odrazu rentgenového záření dochází, pokud jsou splněny geometrické podmínky mezi svazkem dopadajícího záření a orientací struktury krystalu. Ty jsou dány elementární Braggovou rovnicí, popisující difrakční jev, nebo soustavou tří vzájemně ekvivalentních Laueho rovnic (Kraus 1985).

Každá krystalová struktura má jedinečnou stavbu krystalových ploch, čímž poskytuje unikátní difrakční záznam. Ten je vyjadřován tzv. difraktogramem, který je zobrazením četnosti impulzů detekovaného záření v závislosti na difrakčním úhlu  $2\Theta$ . Z intenzity a polohy jednotlivých difrakčních maxim je pak možné vypočítat mřížkové parametry buňky, určit mezivířkové vzdálenosti a především identifikovat fázové složení vzorku (Pecharsky a Zavalij 2009). Vyhodnocení záznamu spočívá ve srovnávání difrakčních linií s vybranou databází minerálů a dalších fází a jejich postupným určováním ve vzorku. Pokud vzorek obsahuje větší množství krystalických fází, nazývá se jejich identifikace kvalitativní fázovou analýzou (Fiala 1994).

Při kvantitativní fázové analýze se vychází z měření integrální intenzity (plochy pod příslušným difrakčním záznamem), která je úměrná koncentraci dané fáze v analyzovaném vzorku. Tato intenzita difrakčních linií závisí na struktuře základní buňky, parametrech experimentálního zařízení, tvarech, rozměrech a charakteru povrchu vzorku a jeho reálné krystalové struktuře (Fiala 1994).

Podle způsobu určování závislosti koncentrace dané fáze a intenzity jejich difrakcí v analyzovaném vzorku se rozlišují tři základní metody kvantitativní difrakční fázové analýzy, a to metoda s vnějším standardem, metoda s vnitřním standardem a tzv. bezstandardová metoda (Pecharsky a Zavalij 2009). Pro svoji jednoduchost a účelnost je nejčastěji využívána bezstandardová metoda.

##### 4.1.7.2. Příprava vzorků

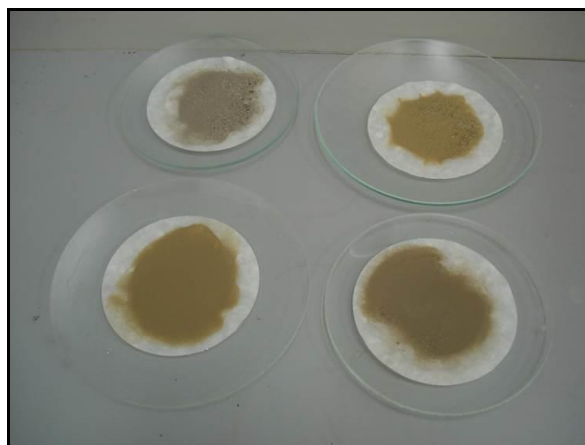
U karbonátových hornin není vhodné provádět rentgenovou práškovou analýzu doprovodných příměsí přímo ze vzorků neupravené horniny. Vzhledem k převládajícímu zastoupení karbonátových minerálů (kalcitu a dolomitu) by ve výsledcích byly značně potlačeny ostatní přítomné fáze, např. jílové minerály, křemen a další  $\text{SiO}_2$  fáze či živce. Řešení tohoto problému představuje přístup založený na odloužení karbonátů ze směsných vzorků pomocí různých druhů kyselin, čímž se zároveň získají údaje o celkovém zastoupení karbonátové složky (Molnia 1974).

Vzorky nadrcené a namleté na analytickou jemnost byly naváženy v množství 4 g do skleněných kádinek. K nim bylo následně přidáno 400 ml 1 M roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl) nebo octové ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), tedy 1 g vzorku na 100 ml roztoku (Obr. 4.1). Loužení dvěma různými druhy kyselin bylo provedeno z důvodu kontroly vlivu síly kyseliny na materiály a s ním spjaté množství nerozpustného zbytku. Celý proces probíhal za občasného promíchávání po dobu 12 hodin. Během této doby došlo k rozpuštění veškerého přítomného karbonátového materiálu. Následně byly vzorky odstředěny a promyty destilovanou vodou. Tímto způsobem bylo zajištěno odstranění potenciálních nově vytvořených chloridů či solí. Po usazení nerozpustného zbytku a odsátí destilované vody byly vzorky filtrovány na laboratorním odsávacím zařízení přes filtrační papír. Takto upravený materiál byl vysušen na konstantní hmotnost (Obr. 4.2) a zvážen. Získaný materiál byl následně analyzován pomocí práškové RTG difrakce.





Obr. 4.1. Loužení vzorků v roztoku HCl.



Obr. 4.2. Sušení nerozpustných zbytků po loužení.

Pro přesnou identifikaci jílových minerálů byla u vybraných nerozpustných zbytků HPV/I/3 a HPV/I/4 loužených v HCl připravena sada glykolovaných vzorků. Ty byly před měřením napařovány ethylenglykolem ( $C_2H_6O_2$ ) a následně měřeny za shodných podmínek, jako ostatní vzorky. Veškeré práce spjaté s loužením vzorků studovaných hornin probíhaly v laboratoři ÚGMNZ PřF UK v Praze autorem této disertační práce.

#### 4.1.7.3. Podmínky měření

V této disertační práci byla pro kvalitativní analýzu nerozpustných zbytků získaných odloučením karbonátů využita tzv. bezstandardová prášková RTG metoda. Studovaný materiál byl před analýzou přetřen v achátové misce, a to z důvodu zajištění homogenity a analytické jemnosti nutné k dosažení kvalitních výsledků.

Prášková RTG difrakce byla provedena na difraktometru PANalytical X'Pert Pro vybaveného monochromátorem X'Celerator s multikanálovým detektorem na pracovišti ÚGMNZ na PřF UK v Praze (operátor: doc. Mgr. Petr Drahotka Ph.D.). Podmínky měření byly následující: Cu katoda  $\alpha$ , 40 kV, 30 mA, krok měření  $0,05^\circ/200$  s v úhlu  $2,99-70^\circ 2\Theta$ . Sada glykolovaných vzorků byla měřena v úhlu  $2,99-30^\circ 2\Theta$ . Výsledné difraktogramy byly zpracovány a vyhodnoceny autorem této disertační práce v programu X'Pert High Score 1.0d obsahující databázi JCPDS PDF-2.

## 4.2. Experimentální výpaly

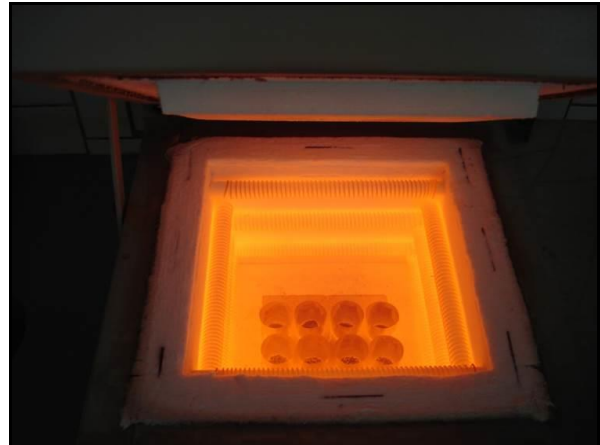
### 4.2.1. Maloobjemové experimentální výpaly

Každý z odebraných vzorků karbonátové suroviny (Příloha I) byl podroben experimentálnímu výpalu v laboratorní peci v chemické laboratoři ÚGMNZ PřF UK v Praze. Cílem bylo získat dostatek materiálu pro studium fázových změn za daných experimentálních podmínek. Každý vzorek byl před výpalem nadrcen a namlet na čelistových drtičích v laboratoři ÚGMNZ v Praze na frakci 1,25 až 3 mm a v množství 50 g umístěn do platinových nosičů (Obr. 4.3). Výpal probíhal v elektrické peci firmy Clasic, typ 0612 Van se jmenným výkonem 2000W (Obr. 4.4). Tento typ zařízení neumožňoval automaticky naprogramovat průběh výpalu. Bylo tedy nutné teplotní podmínky řídit a regulovat ručně. Před dosažením konečné teploty byl kontinuální teplotní nárůst zajištěn regulací krokem po  $50^\circ C$ . Výpal probíhal pro všechny vzorky za teplot  $900^\circ C$ ,  $1000^\circ C$ ,  $1100^\circ C$  a  $1200^\circ C$  po dobu 6 hodin. Vzorky HPV/I/1, HPV/I/2, HPV/I/3 a HPV/I/4 byly navíc páleny za teplot  $850^\circ C$ ,  $900^\circ C$ ,  $950^\circ C$ ,  $1000^\circ C$ ,  $1050^\circ C$ ,  $1100^\circ C$ ,  $1150^\circ C$  a  $1200^\circ C$  po dobu 3 hodin a vzorky HPV/I/1, HPV/I/2, HPV/I/3,

HPV/I/4 HV/XI/1 a HV/XI/2 za teplot 900°C, 1000°C, 1100°C a 1200°C po dobu 12 hodin. Po ukončení výpalu byly platinové nosiče s vypálenými vzorky umístěny do exsikátoru, kde postupně zchladly na laboratorní teplotu.



Obr. 4.3. Surovina v platinových nosičích před experimentálním výpalem v laboratorní peci.



Obr. 4.4. Laboratorní pec firmy Clasic se vzorky během experimentálního výpalu při teplotě 1200°C.

#### 4.2.2. Velkoobjemové experimentální výpaly

Na základě provedených maloobjemových experimentálních výpalů bylo z původní sady 33 vzorků surovin vybráno 16 typů vápenců, u nichž byl proveden velkoobjemový experimentální výpal (Příloha I). Jeho cílem bylo získat dostatek materiálu pro provedení laboratorních zkoušek mechanických vlastností experimentálně připravených maltových směsí

Vybrané vzorky byly nadrceny na čelistových drtičích v laboratoři ÚGMNZ v Praze na frakci 0,5 až 4 cm. Při výpalu byly umístěny v šamotových trubkách o průměru 16 cm a výšky 25 cm. Výpal probíhal v elektrické peci BVD PECE spol. s.r.o., typové označení 400/KM na pracovišti Akademie výtvarných umění v Praze (Obr. 4.5) za asistence Ing. Mgr. Ondřeje Šimka DiS.



Obr. 4.5. Plnění pece před výpalem (vlevo) a pohled na naplněnou pec před začátkem výpalu (vpravo). Vypalované vzorky byly umístěny do šamotových trubek.

Teplota výpalu byla stanovena na 1000°C, 1100°C a 1200°C. Její nárůst byl řízen automaticky, přičemž v intervalu 20°C až 500°C stoupala rychlostí 2°C za 1 minutu (celkově 4 hodiny). Po dosažení 500°C se nárůst zpomalil na 1°C za 1 minutu, a to až do dosažení konečné teploty (1000°C za 12 hodin 20 minut, 1100°C za 14 hodin a 1200°C za 15 hodin 40 minut). Maximální teplota byla udržována vždy po dobu 6 hodin. Po ukončení celého procesu výpalu pec přirozeně zchladla. Materiál byl následně vybrán a uložen v plastových nádobách, aby bylo zamezeno přístupu vlhkosti. Od každého typu suroviny bylo vypalováno přibližně 10 kg materiálu.

### 4.3. Vlastnosti vypáleného materiálu

#### 4.3.1. Fázové složení vypáleného materiálu

Studium fázového složení vzorků vypáleného materiálu bylo v této disertační práci provedeno na vzorcích z maloobjemových a vybraných velkoobjemových výpalů pomocí optické (materiálové) mikroskopie, SEM/EDS a práškové RTG analýzy,

Vzorky nábrusů pro pozorování pomocí optické a elektronové (SEM/EDS) mikroskopie a byly zhotoveny ze surovin z maloobjemových výpalů zalitím materiálu do epoxidové pryskyřice. Po jeho utuhnutí byly vzorky zbroušeny a přešetřeny. Přípravu vzorků provedla Ing. Jiřina Příkrylová v Laboratoři sochařské a umělecké školy Akademie výtvarných umění v Praze.

Pozorování pomocí optické mikroskopie proběhlo na binokulárním mikroskopu Leica DMLP s přidaným bočním osvětlením sloužícím k pozorování materiálových nábrusů s digitální kamerou Leica DFC 495 v Laboratoři sochařské a umělecké školy Akademie výtvarných umění v Praze za asistence Ing. Jiřiny Příkrylové. Pozorování nábrusů pomocí SEM/EDS provedl autor této disertační práce za asistence operátora Mgr. Martina Racka Ph.D. na mikroskopu TESCAN Vega s detektorem zpětně odražených elektronů X-Max 50 Oxford Instruments v Laboratoři elektronové mikroskopie Ústavu petrologie a strukturní geologie PřF UK v Praze. Stejně jako v případě vápenických surovin, bylo i u vybraných vzorků vypáleného materiálu provedeno kompoziční semi-kvantitativní mapování zájmových prvků (Ca, Mg, Si, Al, K a Fe). Zvolená barevná škála na získaných snímcích odpovídala relativnímu zastoupení prvků ve studovaných vzorcích.

Práškovou RTG analýzou bylo studováno fázové složení vypáleného materiálu získaného pomocí maloobjemových, u HPV/I/3, HPV/IV/1, HPV/V/1 a HV/XI/2 i velkoobjemových výpalů a z nich vzniklého hydratovaného materiálu (viz kapitola 4.3.4. Stanovení konzistence a rychlosti tuhnutí a tvrdnutí). Pro kvalitativní analýzu vzorků byla využita tzv. bezstandardová metoda provedená na difraktometru PANalytical X'Pert Pro vybaveného monochromátorem X'Celerator s multikanálovým detektorem na pracovišti ÚGMNZ na PřF UK v Praze (operátor: doc. Mgr. Petr Drahot, Ph.D.). Podmínky měření byly následující: Cu katoda  $\alpha$ , 40 kV, 30 mA, krok měření 0,05°/200 s, v úhlovém oboru 2,99–70° 2 $\Theta$ . Výsledné difraktogramy byly zpracovány a vyhodnoceny autorem této disertační práce v programu X'Pert High Score 1.0d, obsahujícím databázi JCPDS PDF-2. Vybrané difraktogramy byly analyzovány i pomocí programu EVA XRD Software na pracovišti School of Mineral Resources Engineering na Technical University of Crete, kde při jejich zpracovávání asistoval Georgios Triantafyllou, Ph.D.

#### 4.3.2. Studium mechanických vlastností experimentálně vyrobených hydraulických pojiv

##### 4.3.2.1. Základní principy a cíle

Schopnost pojít zrnité systémy a vytvářet tuhou směs nových fází procesem tuhnutí a tvrdnutí patří k základním vlastnostem anorganických pojiv (Taylor 1997, Kozłowski et al. 2010, Elsen et al. 2011a). Tyto vlastnosti jsou ovlivněny řadou faktorů, jako je typ pojiva (vzdušná vs. hydraulická),

ale též konkrétní složení surovin, surovinových směsí a podmínkami výpalu. Třebaže některé základní faktory lze odvodit již z jednoduchého rozlišení mezi vzdušnými a hydraulickými pojivy pomocí chemických analýz a následně vypočítáním příslušných indexů a modulů, detailnější určení kvality suroviny a z ní vyrobených produktů je možné až po provedení příslušných technologických zkoušek.

U různých hydraulických pojiv platí k základním kvalitativním ukazatelům pevnostní charakteristiky a jejich vývoj s postupujícím časem, tedy „zráním“ maltové směsi procesem tuhnutí a tvrdnutí. Pro vyhodnocení kvality anorganických pojiv je však důležitá nejen konečná pevnost, již materiál dosáhl během tuhnutí a tvrdnutí, ale též chování konkrétního pojiva v maltové směsi po rozmíchání s vodou, kdy je celá směs v plastickém stavu, a rovněž doba, během níž lze směs zpracovávat. Obě skupiny vlastností (1) konzistence a rychlost tuhnutí a tvrdnutí a (2) pevnostní charakteristiky byly studovány na vybrané skupině experimentálně vypálených surovin.

#### 4.3.2.2. Výběr vzorků

Zkoušky výše zmíněných technologických vlastností vyžadovaly větší množství vypáleného materiálu (min 5 kg), který mohl být získán pouze velkoobjemovými laboratorními výpaly. V principu tak mohlo být zkoumáno maximálně 16 typů vápenické suroviny. Každý typ vápenické suroviny byl pálen při 3 různých maximálních teplotách (1000°C, 1100°C a 1200°C), celkový počet připravených vzorků tudíž činil 48. Avšak s ohledem na kapacitní možnosti spolupracující laboratoře na Technical University of Crete (Laboratory of Petrology and Economic Geology a Laboratory of Structural Engineering, Materials Engineering and Environmental Engineering – School Mineral Resources Engineering), kde probíhaly příslušné zkoušky a příprava vzorků, musel být tento počet zredukován na 12 vzorků, tedy 4 typy vápenců pálených při 3 různých teplotách. Konečný výběr zkoumaných vzorků se řídil následujícími kritérii: (1) vápenická surovina z historického lomu, (2) původ suroviny z oblastí s historicky významnou těžbou vápencových surovin, (3) výběr surovin s kontrastními vlastnostmi, strukturou, složením, resp. kontrastním potenciálem pro výrobu přírodních hydraulických pojiv různého typu (tj. podle rozdílného stupně hydraulických vlastností). Na základě těchto kritérií a na základě znalostí z předcházejících maloobjemových výpalů (resp. analytických rozborů výpalů) byly pro následující studium vybrány tyto typy surovin:

- dvorecko-prokopský vápenec (HPV/I/3) devonského stáří z historického lomu Branické skály v Praze Braníku (reprezentující středně až silně hydraulickou surovinu);
- radotínský vápenec (HPV/IV/1) devonského stáří z historického lomu v Černé rokli poblíž Kosoře (reprezentující silně hydraulickou surovinu);
- přídolský vápenec (HPV/V/1) silurského stáří z historického Čulíkova lomu v Praze ve Velké Chuchli (reprezentující středně hydraulickou surovinu).
- kurovický vápenec (HV/XI/2) jurského stáří z historického ložiska Kurovice poblíž Tlumačova (reprezentující velmi silně hydraulickou surovinu).

Jednotlivé vzorky pak nesly označení podle typu vypáleného vápence (HPV/I/3, HPV/IV/1, HPV/V/1, HV/XI/2) a teploty, při které byla surovina vypálena (1000°C, 1100°C, 1200°C). Studované vzorky tak byly značeny jako: HPV/I/3 1000°C, HPV/I/3 1100°C a HPV/I/3 1200°C. HPV/IV/1 1000°C, HPV/IV/1 1100°C a HPV/IV/1 1200°C. HPV/V/1 1000°C, HPV/V/1 1100°C a HPV/V/1 1200°C a HV/XI/2 1000°C, HV/XI/2 1100°C a HV/XI/2 1200°C.

Jako referenční materiál ke vzorkům, připraveným z experimentálně vypáleného materiálu, byly pro srovnání vybraných vlastností připraveny i maltové směsi, kde jako pojivo posloužilo komerčně vyráběné hydraulické vápno firmy Calce Raffinata di Savignano Sul Panaro (NHL 3.5) a r.l. a Fenix NHL 5 firmy Tassullo Materiali S.p.A. (NHL 5).

#### 4.3.3. Zpracování vzorků experimentálně vypálených pojiv

Po experimentálním velkoobjemovém výpalu, provedeném na pracovišti Akademie výtvarných umění v Praze, byly vzorky surovin vysušeny na konstantní hmotnost a mlety v tyčovém mlýnu na frakci 0–75  $\mu\text{m}$  (Obr. 4.6 a 4.7). Sušení a mletí proběhlo na pracovišti Laboratory of Petrology and Economic Geology – School Mineral Resources Engineering na Technical University of Crete. Takto získaný materiál byl následně použit pro stanovení konzistence a rychlosti tuhnutí a tvrdnutí a pro přípravu experimentálních maltových směsí, potřebných pro stanovení pevnostních charakteristik.



Obr. 4.6. Vzorek vypáleného materiálu umístěný v bubnu tyčového mlýnu.



Obr. 4.7. Celkový pohled na zařízení tyčového mlýnu v průběhu drcení.

#### 4.3.4. Stanovení konzistence a rychlosti tuhnutí a tvrdnutí

Stanovení konzistence a rychlosti tuhnutí a tvrdnutí experimentálních maltových směsí, bylo provedeno podle postupu popsaného v normě ČSN EN 196–3 pomocí Vicatova přístroje (Controls Group Company, model 63-L0028/1). Zařízení je vybaveno výměnným ocelovým nástavcem (ve formě válečku) na měření konzistence a doby konce tuhnutí a ocelovou jehlou pro stanovení doby začátku tuhnutí (Obr. 4.8).



Obr. 4.8. Ručně ovládaný Vicatův přístroj společnosti Controls Group Company, model 63-L0028/1.



Před vlastním měřením byly studované vzorky pojiv exponovány volně v laboratorních podmínkách po dobu 50 dní, aby proběhla částečná hydratace přítomného reaktivního volného vápna. V případě měření nehydratovaných vzorků docházelo během pokusných stanovení k prudké až bouřlivé reakci volného vápna, která zapříčinila rychlé vysušení materiálu a jeho celkovou degradaci. Při použití částečně hydratovaných vzorků již tento problém nenastával. Komerčně vyráběná pojiva byla dodávána v namletém a částečně hydratovaném stavu, tudíž jejich další hydratace před měřením nebyla vyžadována.

Stanovení normální konzistence probíhalo smícháním 300 g pojiva s destilovanou vodou tak, aby na stupnici Vicatova přístroje bylo dosaženo hodnoty 5–7 při použití nástavce ve formě ocelového válečku. Výsledná hodnota normální konzistence daného pojiva pak byla získána poměrem množství přidané vody (ml) a hmotností pojiva (300 g), násobeno 100. Celková doba zpracovávání materiálu od rozmíchání do jeho umístění v měřicí formě probíhala ručně za použití zednických špachtlí a nepřesahovala 5 minut.

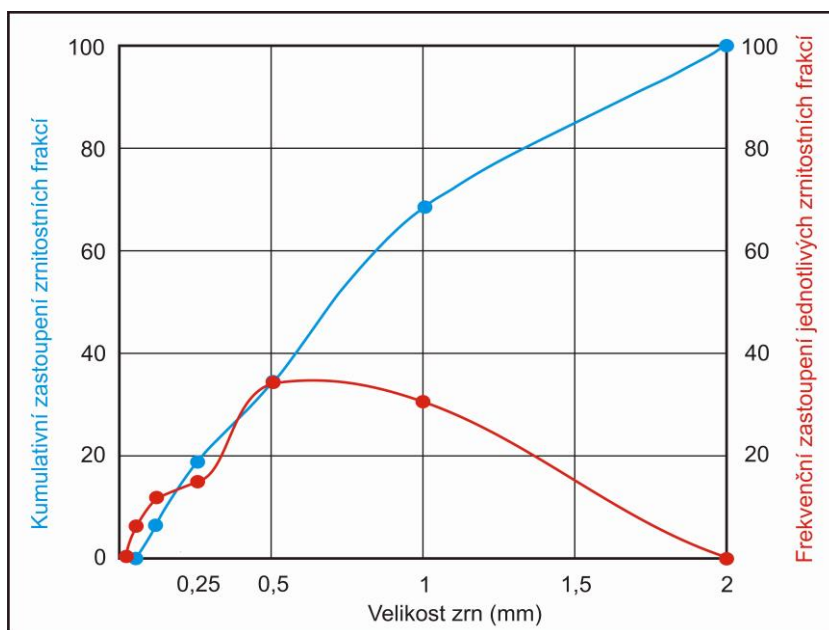
Měření rychlosti tuhnutí probíhalo na maltách normální konzistence. Čas počátku tuhnutí byl měřen na Vicatově přístroji s nástavcem ve formě ocelové jehly. Byl stanoven vždy na dobu od naplnění formy po chvíli, kdy byla při průniku vzorkem malty zaznamenána na stupnici přístroje hodnota 5–7. Čas konce tuhnutí byl pak stanoven jako doba od začátku tuhnutí po chvíli, kdy nástavec ve formě válečku na Vicatově přístroji přestal zanechávat na sledovaném vzorku jakékoli viditelné stopy.

Veškerá měření konzistence a doby tuhnutí a tvrdnutí provedl v laboratořích School of Mineral Resources Engineering na Technical University of Crete autor této disertační práce.

#### 4.3.5. Stanovení mechanických vlastností

##### 4.3.5.1. Příprava vzorků zkušebních maltových těles

Zkušební tělesa v podobě maltových trámců byla připravena ze směsi experimentálně vypáleného či komerčně vyráběného pojiva, standardního křemenného písku a destilované vody podle normy ČSN EN 459–2. Jako plnivo malty byl použit standardní křemenný písek CEN Standard Sand EN 196–1 dodávaný v balení  $1350 \pm 5$  g. Kontrolní stanovení zrnitosti použitého plniva dokumentuje frekvenční a kumulativní zrnitostní křivka na obr. 4.9.



Obr. 4.9. Kumulativní a frekvenční zrnitostní křivka standardního vzorku křemenného písku.

Směs na dva maltové trámce byla vždy připravena smícháním 300 g pojiva, 900 g křemenného písku a destilované vody. Voda byla do směsi přidávána postupně tak, aby docházelo k rovnoměrné a plynulé hydrataci, dokonalému promíšení materiálu a docílení ideálně zpracovatelné konzistence malty. Podle typu pojiva se jednalo vždy o množství 150 až 300 ml. Příprava maltové směsi probíhala v laboratorní míchačce Matest E094 (Obr. 4.10).



Obr. 4.10. Laboratorní míchačka Matest E094 použitá na přípravu maltových směsí.

Po dokonalém promíšení materiálu byla směs naplněna do ocelových forem na maltové trámce o rozměrech  $40 \times 40 \times 160$  mm (Obr. 4.11 a 4.12). Stěny formy byly předem dostatečně potřeny separačním olejem Olea Optima Form 5/7, aby se usnadnilo vyjmutí utužených zkušebních trámců.

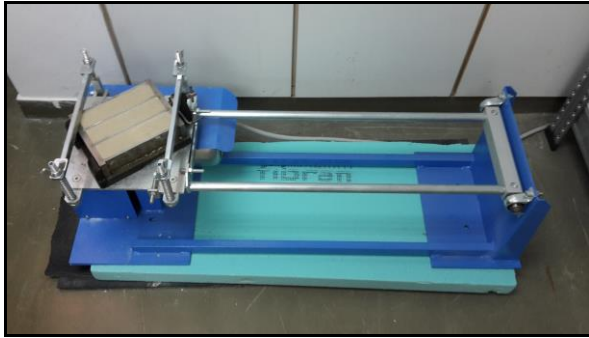


Obr. 4.11. Standardizovaná ocelová forma na přípravu zkušebních maltových trámců.



Obr. 4.12. Plnění rozmíchané maltové směsi do ocelové formy.

Po naplnění směsí malty byla forma umístěna do vibračního zařízení Matest E130 (Obr. 4.13), kde byl materiál hutněn po dobu 1 minuty. Forma s maltovou směsí (Obr. 4.14) pak byla ponechána po dobu tří dnů v polyethylenovém sáčku, kde bylo zajištěno primární utužení trámců ve vlhkém prostředí.



Obr. 4.13. Vibrační zařízení Matest E130.



Obr. 4.14. Forma naplněná maltovou směsí.

Po třech dnech tuhnutí a počátečním tvrdnutím byly maltové trámce vyjmuty z ocelové formy a umístěny do klimatické komory s konstantní vlhkostí přesahující 98 % (Obr. 4.15 a 4.16). Zde byly uloženy po dobu 3, 24, 86 a 178 dní. Vždy 1 den před měřením pevnostních vlastností byly trámce z klimatické komory vyjmuty, zváženy a ponechány k dosušení v laboratorních podmínkách. Před samotným měřením byly zjištěny veškeré rozměry (výška, šířka i délka) jednotlivých trámců.



Obr. 4.15. Klimatická komora se zrajícími maltovými trámci.



Obr. 4.16. Detailní pohled na zkušební maltové trámce.

U každého vzorku bylo k dostatečné hydrataci a dosažení ideální konzistence zapotřebí přidat různé množství vody. To se lišilo nejen mezi vzorky pojiv vzájemně, ale i u stejných vzorků podle teploty, při které bylo pojivo vypalováno.

Obsah vody při rozmíchání směsi na zkušební maltové trámce, průměrný obsah vody na 1 trámec a průměrný obsah vody na 1 trámec ve všech připravovaných várkách je souhrnně uveden v Příloze VII. V jedné várce byl vždy rozdělován materiál pro 2 až 3 zkušební trámce. Průměrný obsah vody na 1 trámec při použití experimentálně vypáleného pojiva pak kolísal v intervalu od 83,66 ml (HV/XI/2 1200°C) po 133,47 ml (HPV/V/1 1000°C) (Příloha VII). Pro vzorky komerčního hydraulického vápna NHL 3.5 a NHL 5 byl však ještě nižší, konkrétně 80,22, resp. 72,13 ml (Příloha VII).

Pro všechny studované materiály platilo, že nejvíce vody na rozmíchání bylo nutné přidat do vzorků s pojivem, které bylo páleno na nejnižší teplotu (1000°C) (Příloha VII). Naopak nejméně vody bylo třeba přidat pro rozmíchání vzorků s pojivem vypáleným při nejvyšší teplotě (1200°C) (Příloha VII). Platila tak nepřímá úměra mezi množstvím přidané vody a teplotou výpalu použitého pojiva. Celkově nejvyšší množství rozdělovací vody (133,47 ml) bylo nutné přidat do směsi při rozmíchávání vzorku HPV/V/1 1000°C (Příloha VII).

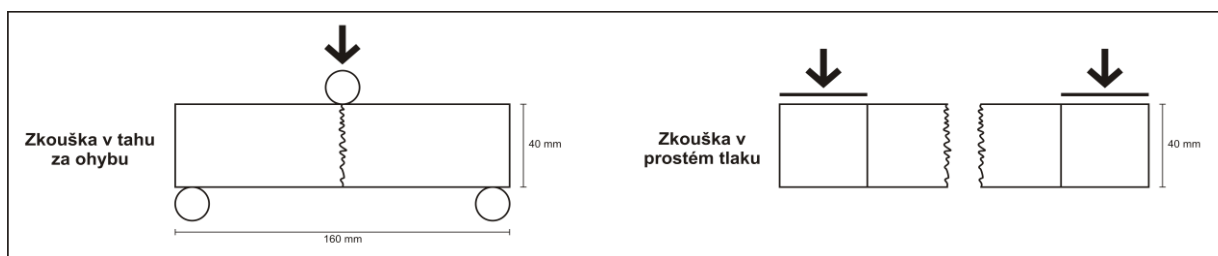
Veškeré zpracovávání materiálu, drcení, sítování a příprava maltových směsí provedl autor této disertační práce v laboratořích na Technical University of Crete (Laboratory of Petrology



and Economic Geology a Laboratory of Structural Engineering, Materials Engineering and Environmental Engineering – School Mineral Resources Engineering). Při laboratorních pracech spolupracovali: Georgios Triantafyllou PhD., MSc. Athanasia Soutana a prof. Michael Galetakis PhD.

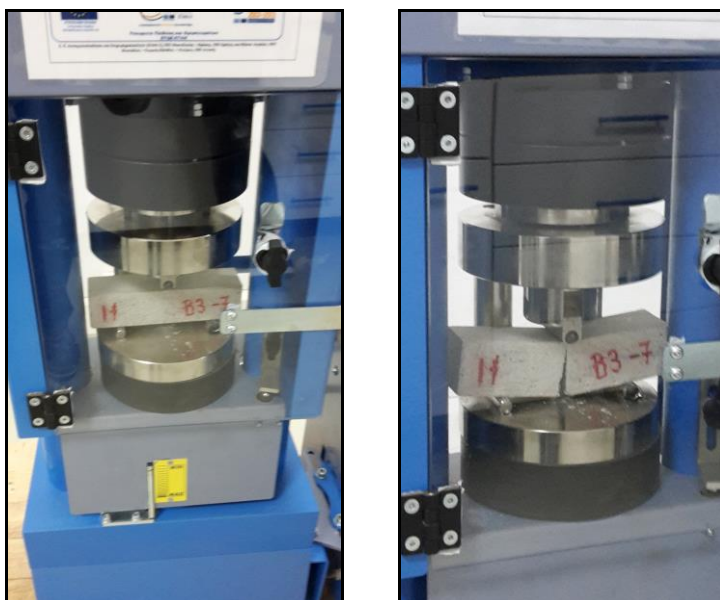
#### 4.3.6. Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v prostém tlaku

Pevnost v tahu za ohybu ( $\sigma_{\text{fl}}$ ) pro každý ze vzorků vápenců vypálených při příslušné teplotě byla stanovena na 2 zkušebních tělesech standardizovaného rozměru (trámce  $40 \times 40 \times 160$  mm) připravených dle postupu popsáno v předchozí kapitole. Pevnost v prostém tlaku ( $\sigma_{\text{UCS}}$ ) byla zjištěna s pomocí zkušebních těles, získaných z koncových částí zkušebních těles po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu (Obr. 4.17), u nichž příslušná zkušební norma nepředpokládá vznik křehkých poruch, jež jsou vzhledem k uspořádání zkoušky pevnosti v tahu za ohybu lokalizovány poblíž středu trámce (Obr. 4.17). Pro zkoušku pevnosti v prostém tlaku proto mohla být připravena 4 zkušební tělesa.



Obr. 4.17. Zjednodušené schéma principu zkoušení pevnosti v tahu za ohybu a v prostém tlaku.

Oba typy pevnostních zkoušek byly provedeny na zařízení firmy Maters Servo-plus Evolution Dual Range 250/15kN (Obr. 4.18) v laboratoři na Technical University of Crete (Laboratory of Petrology and Economic Geology a Laboratory of Structural Engineering, Materials Engineering and Environmental Engineering – School Mineral Resources Engineering). Měření provedl autor této disertační práce pod odborným dohledem MSc. Athanasia Soutana.



Obr. 4.18. Měření pevnosti v tahu za ohybu maltového trámce na zařízení Maters Servo-plus Evolution Dual Range 250/15kN (vlevo začátek měření, vpravo zkušební těleso s makroskopicky viditelným porušením po dosažení maximální síly potřebné k jeho porušení).

Zkouška pevnosti v tahu za ohybu byla provedena v souladu s požadavky zkušební normy ČSN EN 459–2. Síla potřebná k makroskopickému rozrušení zkušebního tělesa byla zaznamenána s přesností 0,1 kN. Výsledná pevnost v tahu za ohybu ( $\sigma_{fl}$ ) byla vypočtena podle vztahu:

$$\sigma_{fl} = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (1),$$

kde F je maximální síla při makroskopicky viditelném porušení zkušebního tělesa, l je vzdálenost mezi podporami, b je výška zkušebního trámce a d je šířka zkušebního trámce. Pevnost v tahu za ohybu je vyjádřena v MPa.

Pevnost v prostém tlaku byla provedena na zkušebních tělesech tvaru krychle, připravených ze zbytků zkušebních těles použitých při zkoušce v tahu za ohybu (Obr. 4.17). Zkouška byla provedena v souladu s požadavky zkušební normy ČSN EN 459–2. Výsledná pevnost v prostém tlaku ( $\sigma_{UCS}$ ) byla vypočtena podle vztahu:

$$\sigma_{UCS} = \frac{F}{A} \quad (2),$$

kde F je maximální síla při makroskopicky viditelném porušení zkušebního tělesa a A je velikost průřezové plochy zkušebního tělesa. Pevnost v prostém tlaku je vyjádřena v MPa.

Vzhledem k počtu zkušebních těles dostupných pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu (2) a pevnosti v prostém tlaku (4) pro každý typ vápence vypáleného při příslušné teplotě, byla následně vypočtena průměrná hodnota jednotlivých pevností. Měření probíhala pro jednotlivé vzorky vždy po 7, 28, 90 a 182 dnech zrání v klimatické komoře. Výsledkem těchto zkoušek tak byl vývoj pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu v časovém úseku odpovídajícímu ½ roku.

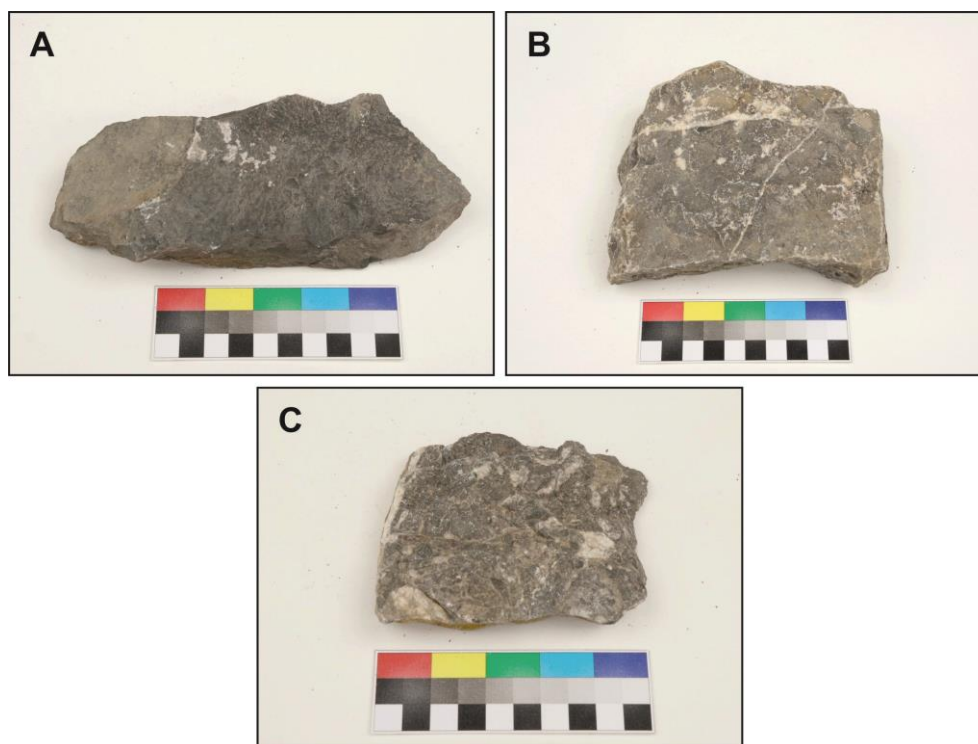
## 5. VÝSLEDKY

### 5.1. Charakteristika a vlastnosti studovaných vápenických surovin

#### 5.1.1. Kopaninské vápence

##### 5.1.1.1. Makroskopický charakter

Studované vzorky kopaninských vápenců byly jemnozrnné, světle šedé (vzorek HPV/VII/1) (Obr. 5.1B) až tmavě šedé (vzorek HPV/II/5) (Obr. 5.1A) karbonátové horniny s hojnou příměsí větších reliktních bioklastů, často vyplněných novotvořeným kalcitem (vzorek HPV/VIII/1) (Obr. 5.1C). Místa v nich byly patrné kalcitové žilky (vzorek HPV/VII/1) (Obr. 5.1B).



Obr. 5.1. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných kopaninských vápenců. A. vzorek HPV/II/5; B. vzorek HPV/VII/1; C. vzorek HPV/VIII/1.

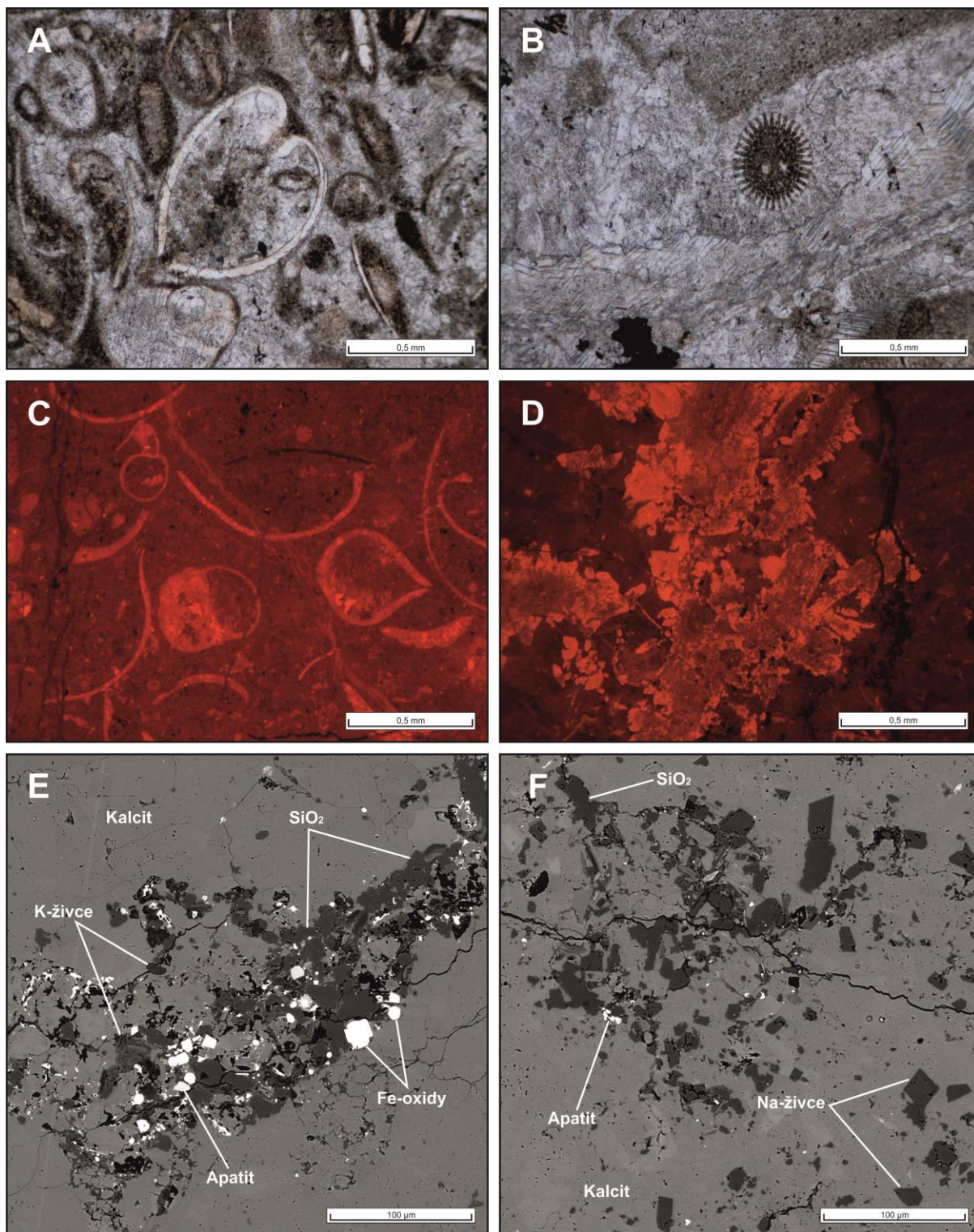
##### 5.1.1.2. Mineralogické složení suroviny

Studované kopaninské vápence obsahovaly převládající světle šedivý jemnozrnný mikrit a čirý, sekundárně vysrážený sparitický tmel. Mikrit místy vytvářel větší a tmavší shluky. Sparit i mikritická základní hmota rovněž vyplňovaly úlomky bioklastů. Při pozorování pomocí katodové luminiscence měl mikrit červenou až tmavě červenou luminiscenční odezvu (Obr. 5.2C,D). Sekundární sparitické tmely vykazovaly světlejší typ oranžové luminiscence (Obr. 5.2D).

Bioklasty, reprezentované schránkami lasturnatek (Obr. 5.2A), lilijic (Obr. 5.2B), ramenonožců, plžů, hlavonožců, mlžů, ostnokožců, pteropodů a trilobitů, představovaly nejvýznamnější a nejčetnější detritickou složkou kopaninských vápenců. Jednalo se o. Bioklasty (především relikty schránek plžů a pteropodů) byly často tvořeny sekundárně rekrystalizovaným kalcitem s výraznou luminiscenční odezvu (Obr. 5.2C).

Nekarbonátové příměsi kopaninských vápenců byly volně rozptýleny v základní mikritické hmotě, případně tvořily větší shluky, často v místech výskytu stylolitů (Obr. 5.2E). Nejčastěji se jednalo o různé formy křemenných zrn a amorfního  $\text{SiO}_2$ , doprovázených fylosilikáty a živci.





Obr. 5.2. Mikroskopický charakter studovaných kopaninských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F). A. Průřez lasturnatkou a reliktů drobných bioklastů (vzorek HPV/VII/1); B. Příčný průřez tvz. pinule z ramene liljice (vzorek HPV/VII/1); C. Relikty schránek pteropodů v mikritické základní hmotě (vzorek HPV/VIII/1); D. Shluk sekundárního sparitického materiálu v mikritické základní hmotě (vzorek HPV/VIII/1); E. Shluk nekarbonátových složek v mikritické základní hmotě (vzorek HPV/VIII/1); F. Shluk křemenných zrn a Na-živců (albitu) v základní mikritické hmotě (vzorek HPV/VIII/1).

Fylosilikáty byly zastoupeny klastickými slídami (kaolinizovaným muskovitem) i autigenními jílovými minerály (především illitem a kaolinitem) (Příloha III). Častá byla i přítomnost zrn draselných a sodných živců (Obr. 5.2F). Živce se při pozorování pomocí katodové luminescence vyznačovaly výraznou modrou (draselné živce) nebo světle modrou (sodné živce – albit) luminescenční odezvou. Z akcesorických složek byla ve studovaných vzorcích zjištěna přítomnost apatitu, pyritu, TiO<sub>2</sub> fází (rutil/anatas) a Fe-oxidů (hematitu).

Celkový obsah nekarbonátových složek, vyjádřený procentuálním zastoupením nerozpustného zbytku, se ve studovaných vzorcích kopaninských vápenců značně lišil. Zatímco vzorek HPV/II/5 obsahoval 18,60 hm. % nerozpustného zbytku (při odloužení karbonátů pomocí HCl), resp. 17,93 hm. % (při použití CH<sub>3</sub>COOH), zbývající dva vzorky – HPV/VII/1 a HPV/VIII/1 měly obsah nerozpustného zbytku výrazně nižší: 4,73 hm. %, resp. 4,93 hm. % (při odloužení karbonátů pomocí HCl), a 4,53 hm. %, resp. 4,76 hm. % (při použití CH<sub>3</sub>COOH) (Příloha III).

Na základě pozorovaných petrografických charakteristik lze studované kopaninské vápence označit jako biosparitické, přechodně biomikritické vápence (Folk 1959, 1962), packstone až wackestone (Dunham 1962), resp. jako mikrit-biodetritické (bioklastické) vápence (Kukal 1985).

#### 5.1.1.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny

Chemické složení studovaných vzorků kopaninských vápenců se vyznačuje převahou CaO a CO<sub>2</sub>, jež lze spolu s SiO<sub>2</sub> označit za hlavní oxidy (Příloha IV). Mezi vedlejší oxidy studovaných hornin patří MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ostatní analyzované prvky (resp. jejich oxidy) svou četností náleží mezi stopové chemické složky.

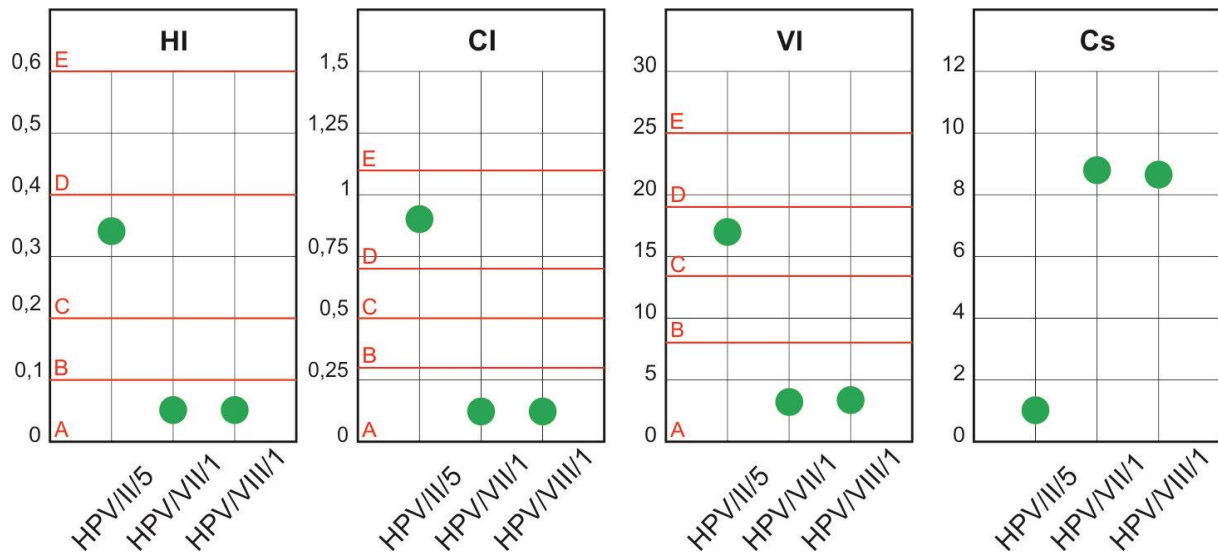
Na základě výsledků přepočtu chemických analýz na normativní minerály (Příloha IV) je zřejmé, že ve všech studovaných vzorcích kopaninských vápenců převažuje kalcit (Tab. 5.1), jenž je u dvou ze tří vzorků jediným hlavním horninotvorným minerálem. Pouze ve vzorku HPV/II/5 s nižším obsahem karbonátové složky přesahuje podíl SiO<sub>2</sub> fází hranici hlavních minerálů. Zastoupení ostatních složek se pohybuje na rozhraní vedlejších a akcesorických složek (kaolinit, illit, částečně též dolomit), resp. odpovídá akcesoriím (živce, pyrit, chlorit). Chlorit nebyl potvrzen odpovídajícími rozbory ve dvou ze třech studovaných vzorků, Fe-oxihydroxidy (hematit) potom v jednom z nich (Tab. 5.1).

Tab. 5.1. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích kopaninských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozborem.

Vzorek	kalcit	dolomit	SiO <sub>2</sub> fáze	kaolinit	illit	chlorit	K-živce	Na-živce	pyrit	Fe-oxihydroxidy
HPV/II/5	80,45	0,82	14,26	1,69	1,05	0,07	0,23	0,19	0,35	0,27
HPV/VII/1	93,24	1,00	0,84	1,09	0,97	0,23	0,21	0,23	0,78	0,23
HPV/VIII/1	93,22	0,96	0,75	1,23	1,08	0,32	0,20	0,22	0,89	0,25
Průměr	88,97	0,93	5,28	1,34	1,03	0,21	0,21	0,21	0,67	0,25

#### 5.1.1.4. Hydraulické vlastnosti surovin

S ohledem na zjištěné proměnlivé chemické složení se studované vzorky kopaninských vápenců značně lišily svými hydraulickými vlastnostmi. Dva ze vzorků odpovídaly vápenické surovině vhodné pouze pro výpal vzdušného vápna bez jakýchkoliv hydraulických vlastností s vysokým podílem volného vápna ve vypálené surovině (Obr. 5.3). Naproti tomu třetí vzorek (HPV/II/5) měl silně hydraulický charakter (Obr. 5.3) s hodnotou C<sub>s</sub> blízkou 1 (Obr. 5.3).

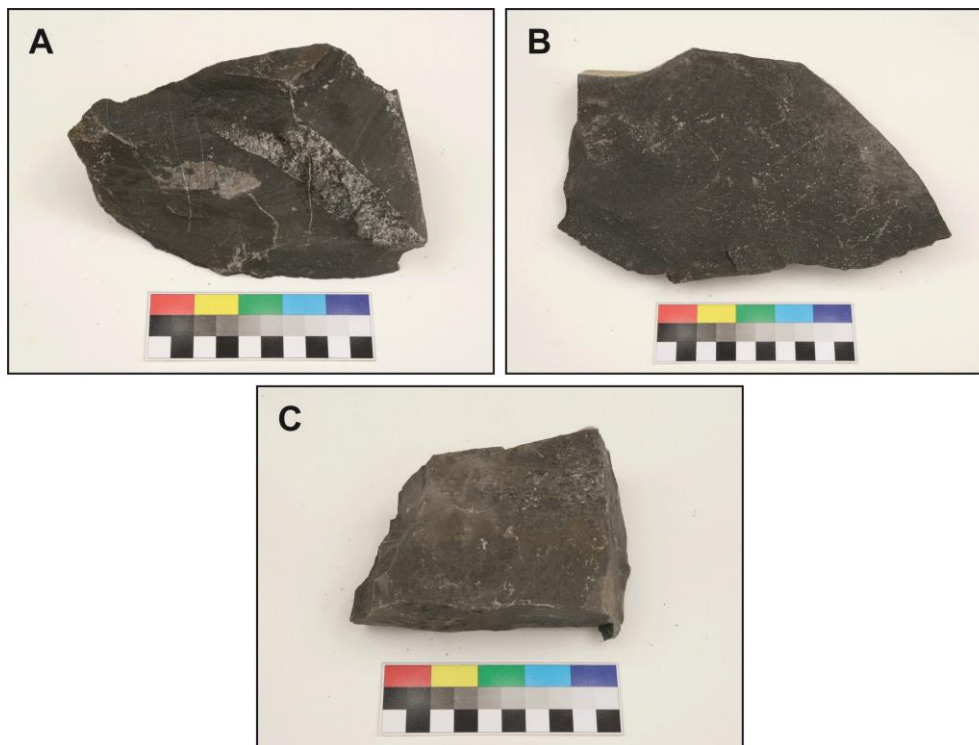


Obr. 5.3. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu sycení vápnem (Cs) studovaných vzorků kopaninských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

## 5.1.2. Přídolské vápence a vápnitá břidlice

### 5.1.2.1. Makroskopický charakter

Odebrané vzorky přídolských vápenců zastupují hlubokovodní karbonátovou facii. Dva ze vzorků byly jemnozrnné vápence šedivé až tmavě šedivé barvy (vzorek HPV/V/1 a vzorek HPV/V/3) (Obr. 5.4A,C), třetí vzorek (HPV/V/2) pocházel z vrstevnaté, silně rozpadavé břidličnaté polohy tmavě šedivého zbarvení (Obr. 5.4B).



Obr. 5.4. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných přídolských vápenců a vápnité břidlice. A. vzorek HPV/V/1; B. vzorek HPV/V/2; C. vzorek HPV/V/3.



### 5.1.2.2. Mineralogické složení suroviny

Při mikroskopickém pozorování přídolských vápenců převažovala ve vzorcích základní hmota složená z jemnozrnného mikritu (Obr. 5.5A,B). U vzorku HPV/V/2 (vápnité břidlice) se jednalo o směs mikritu (mikrokrystalického kalcitu), jílových minerálů a organické hmoty. Mikrit měl tmavě šedivou až mírně nahnědlou barvu. Při pozorování pomocí katodové luminiscence měl tmavě oranžovou až červenou luminiscenční odezvu, která však v porovnání s ostatními vzorky vápenců byla výrazněji utlumena, a to pravděpodobně z důvodu přítomnosti neluminiskující organické hmoty a značné příměsi jílových minerálů.

Bioklasty se ve studovaných vzorcích vyskytovaly jen výjimečně. Jednalo se pouze o drobné a blíže neidentifikovatelné fragmenty. Četnějším fenoménem byly výrazné stylolity, v nichž byla nahloučena značná část nekarbonátových příměsí. Kolem těchto struktur byl často vytvořen lem z vláknitého sparitického tmelu z čirého až mléčně zbarveného kalcitu (Obr. 5.5A). Sparitické tmely místy vyplňovaly i rozsáhlejší partie vzorků. Výrazně patrné byly při pozorování pomocí katodové luminiscence (Obr. 5.5C). Vyplňovaly křehké poruchy probíhající základní mikritickou hmotou (Obr. 5.5B). Zrna stejnozrnného sparitu byla rozptýlena v základní hmotě (Obr. 5.5D).

Z karbonátových minerálů byl kromě kalcitu poměrně významně zastoupen dolomit, a to především ve vzorcích HPV/V/2 a HPV/V/3. Při pozorování katodovou luminiscencí měl tmavě červenou luminiscenční odezvu. Dolomitizace vzorku HPV/V/3 byla patrná i ze snímků pořízených pomocí skenovací elektronové mikroskopie (Obr. 5.5E,F).

Z nekarbonátových složek byl ve studovaných vzorcích zjištěn křemen a další formy  $\text{SiO}_2$ , fylosilikáty (převážně autigenní jílové minerály – illit a kaolinit), draselné živce, apatit a pyrit, který byl místy velmi hojným minerálem (Obr. 5.5F). Jeho výskyt svědčil o anoxických podmínkách vzniku těchto vápenců. Z dalších akcesorických fází byla zaznamenána přítomnost  $\text{TiO}_2$  (rutil/anatas), Fe-oxidů (hematitu) a organické hmoty (Příloha III).

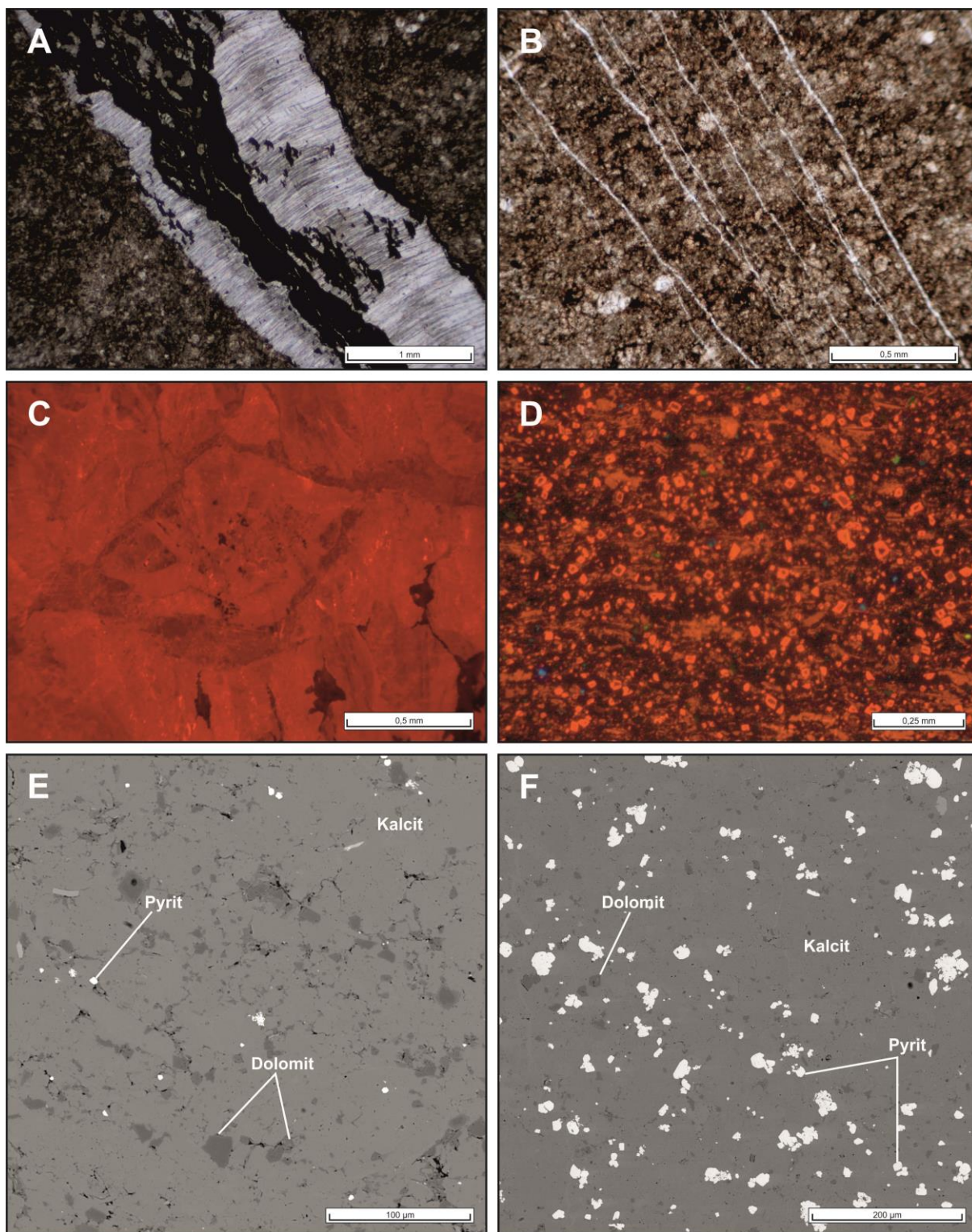
Nejvyšší obsah nerozpustného zbytku měl vzorek odebraný v břidličné vrstvě přídolských vápenců (vzorek HPV/V/2), a to 58,28 hm. % při použití HCl, resp. 59,03 hm. % při loužení v  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Příloha III). Nejnížší zastoupení nerozpustného zbytku bylo naopak zjištěno ve vzorku HPV/V/1, a to 17,55 hm. % při loužení pomocí HCl, resp. 18,00 hm. % při použití  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Příloha III).

Na základě provedených rozborů bylo možné studované vzorky přídolských vápenců HPV/V/1 a HPV/V/3 klasifikovat jako mikritické až biomikritické vápence (Folk 1959, 1962), jako mudstone (Dunham 1962), resp. jako mikritické vápence (Kukal 1985). Vzorek HPV/V/2 byl vápnitou břidlicí.

### 5.1.2.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny

Chemické složení (Příloha IV) studovaných vzorků přídolských vápenců se vyznačovalo převahou CaO a  $\text{CO}_2$ , jež lze spolu s MgO,  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  označit za hlavní oxidy. Mezi vedlejší oxidy studovaných hornin patří  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  a SrO. Ostatní analyzované prvky (resp. jejich oxidy) svou četností náleží mezi stopové chemické složky. Ve vzorku vápnité břidlice (HPV/V/2) z hlavních oxidů převažovaly  $\text{SiO}_2$  a  $\text{CO}_2$ , doprovázené CaO, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{K}_2\text{O}$ . Ostatní prvky, resp. jejich oxidy jsou vedlejší či stopové.

Z výsledků přepočtu chemických analýz na normativní minerály je zřejmé, že ve všech studovaných vzorcích přídolských vápenců převažuje kalcit (Tab. 5.2), jenž je jediným hlavním horninotvorným minerálem (Příloha IV). Zastoupení ostatních složek se pohybuje v rozmezí vedlejších složek (dolomit,  $\text{SiO}_2$  fáze, kaolinit, illit, K-živec, Fe-oxidy), resp. odpovídá akcesoriím (Na-živec, pyrit, chlorit). Přítomnost chloritu nebyla potvrzena odpovídajícími rozborů ani v jednom ze studovaných vzorků přídolských vápenců.



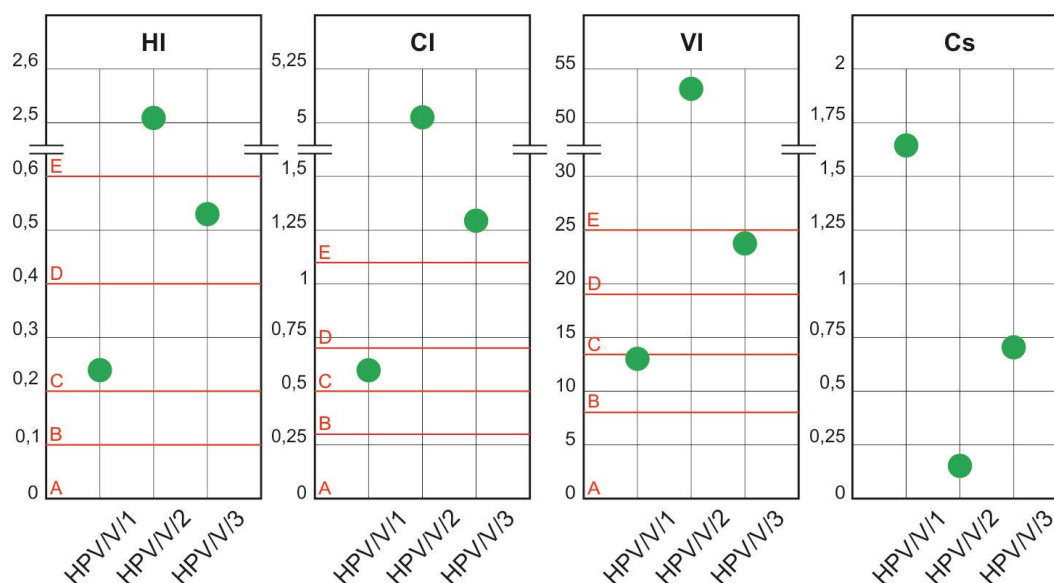
Obr. 5.5. Mikroskopický charakter studovaných přídolských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminescence (C, D) a SEM/EDS (E, F). A. Vlákenný sparitický tmel kolem stylolitu v mikritické základní hmotě (vzorek HPV/V/1); B. Drobné kalcitové žilky procházející mikritickou základní hmotou (vzorek HPV/V/1); C. Poloha sekundárního sparitického tmelu (vzorek HPV/V/1); D. Stejnozrný sparitický tmel v základní hmotě (vzorek HPV/V/2); E. Dolomitizovaná základní hmoty (vzorek HPV/V/3); F. Partie základní hmoty bohatá na zrnka pyritu (vzorek HPV/V/3).

Tab. 5.2. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích přídolických vápenců (HPV/V/1 a HPV/V/3) a vápnité břidlice (HPV/V/2) vypočtených podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbořem.

Vzorek	kalcit	dolomit	SiO <sub>2</sub> fáze	kaolinit	illit	chlorit	K-živce	Na-živce	pyrit	Fe-oxihydroxidy
HPV/V/1	79,62	1,77	5,11	3,72	4,54	0,31	1,11	0,32	0,54	1,01
HPV/V/3	67,40	3,24	13,66	3,55	7,05	0,23	0,86	0,31	0,50	1,25
Průměr	73,51	2,51	9,38	3,64	5,79	0,27	0,98	0,32	0,52	1,13
HPV/V/2	29,40	5,88	30,45	6,87	18,77	0,25	1,94	0,25	0,85	2,21

#### 5.1.2.4. Hydraulické vlastnosti surovin

Hydraulický charakter studovaných přídolických vápenců se pohybuje v rozmezí střední (případně na rozhraní slabé až střední) hydraulicity (vzorek vápence HPV/V/1), resp. silné hydraulicity (vzorek vápence HPV/V/3). Vzorek vápnité břidlice (HPV/V/2) se svým složením nehodí jako surovina výpal hydraulických pojiv, mohl by však sloužit jako korekční přísada (Obr. 5.6).



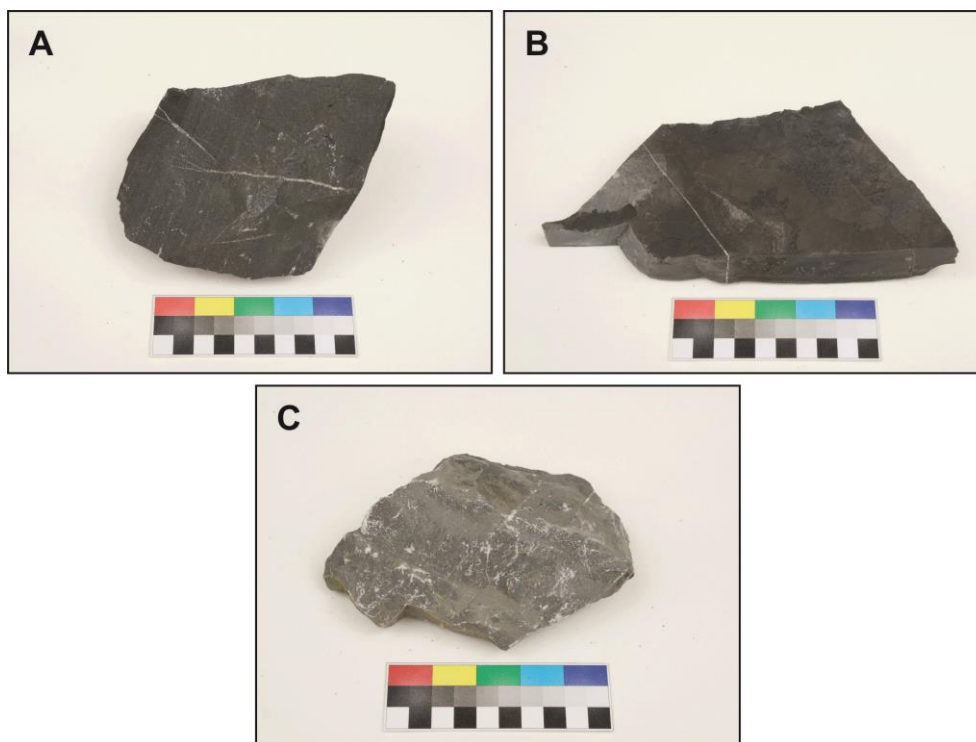
Obr. 5.6. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu sycení vápnem (Cs) studovaných vzorků přídolických vápenců a vápnité břidlice s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

### 5.1.3. Radotínské vápence a vápnitá břidlice

#### 5.1.3.1. Makroskopický charakter

Studované vzorky radotínských vápenců měly charakter jemnozrnných deskovitých vápenců tmavě šedivé (vzorek HPV/IV/1) (Obr. 5.7A) až světle šedivé barvy (vzorek HPV/VI/5) (Obr. 5.7C). Místy v nich byly patrné bělavé kalcitové žilky (vzorek HPV/IV/1) (Obr. 5.7A), drobné reliktů světlých bioklastů (vzorek HPV/VI/5) (Obr. 5.7C) a černé rohovcové čočky (Obr. 5.7B). Vzorek HPV/IV/2 bylo možné označit za vápnitou břidlici (Obr. 5.7B).





Obr. 5.7. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných radotínských vápenců a vápnité břidlice. A. vzorek HPV/IV/1; B. vzorek HPV/IV/2; C. vzorek HPV/VI/5.

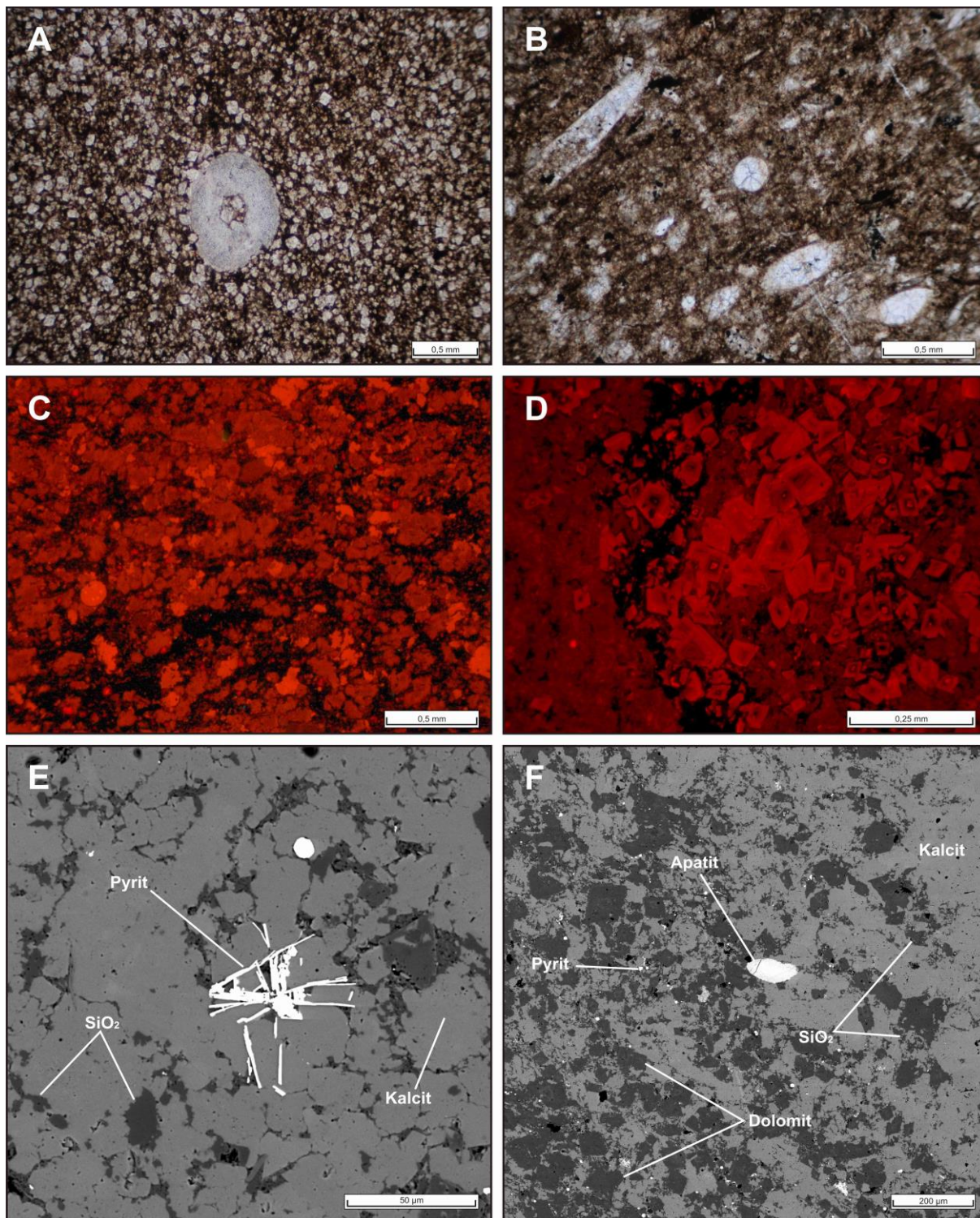
#### 5.1.3.2. Mineralogické složení suroviny

Základní hmota studovaných radotínských vápenců a vápnité břidlice obsahovala hojný jemnozrný mikrit hnědé až tmavě hnědé barvy, jíž ovlivnila četná příměs organické hmoty a jílových minerálů. Mikritická složka obvykle tvořila až polovinu pozorovaného materiálu. Při pozorování pomocí katodové luminiscence vykazoval mikrit tmavě oranžovou až načervenalou luminiscenční odezvu.

Detritická složka byla nejčastěji zastoupena bioklasty a jejich fragmenty, převážně relikty lilijic (Obr. 5.8A), hlavonožců, graptolitů, členovců, tentakulitů a množstvím dalších drobnějších úlomků (Obr. 5.8B). Při použití katodové luminiscence měly rekrystalizované schránky výraznou oranžovou luminiscenční odezvu, naopak nerekrystalizované bioklasty se vyznačovaly jen slabou luminiscencí.

Ve studovaných vzorcích byly nalezeny četné sekundární sparitické tmely, které vyplňovaly nejen volné prostory v rámci základní mikritické hmoty, ale též křehké poruchy a kalcitové žilky (např. vzorek HPV/IV/1) a větší bioklasty. Sparitické tmely měly výraznou, světle oranžovou luminiscenční odezvu. Během mikroskopického výzkumu se podařilo zastihnout polohy stejnozrného sparitu, zastoupené drobnými kalcitovými i dolomitovými zrny (do 100  $\mu\text{m}$ ) volně rozptýlenými v základní mikritické hmotě (Obr. 5.8A). Ta měla výrazně ohraničené ostré okraje a zonální stavbu. Při využití katodové luminiscence bylo možné dobře odlišit polohy bohatší na kalcit (oranžová až červená luminiscence) (Obr. 5.8C), případně dolomit (tmavě červená) (Obr. 5.7D). Ve vzorcích byly dále přítomné protáhlé stylolity vyplněné tmavou organickou hmotou a jílovými minerály.

Práškovým RTG difrakčním rozbohem a skenovací elektronovou mikroskopií byla zjištěna přítomnost dalších minerálních složek. Jednalo se především o nekarbonátovou příměs tvořenou křemenem a dalšími formami  $\text{SiO}_2$ , které byly obvykle volně rozptýleny v základní hmotě (Obr. 5.8E,F). Dále byla přítomna drobná i větší, silně rozpadlá zrna pyritu (Obr. 5.8E), apatitu (Obr. 5.8F), draselných (mikroklin) i sodných živců (albit) (vzorek HPV/VI/5). Z fylosilikátů byly nejčastěji přítomny autigenní jílové minerály (illit a kaolinit), méně často i klastické slídy (muskovit) (Příloha III).



Obr. 5.8. Mikroskopický charakter studovaných radotínských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F). A. Kůstka (ossicle) lilijice s klenci kalcitu a dolomitu (vzorek HPV/VI/5); B. Základní mikritická hmota s bioklasty vyplněnými sparitickým tmelem (vzorek HPV/IV/1); C. Základní hmota s příměsí neluminiskujících materiálů (organickou hmotou a autigenními jílovými minerály) (vzorek HPV/IV/2); D. Zonální zrna kalcitu a dolomitu (vzorek HPV/VI/5); E. Rozpadlé zrno pyritu v kalcitové základní hmotě bohaté na vtroušené  $\text{SiO}_2$  (vzorek HPV/VI/5); F. Zrnko apatitu a dolomity v  $\text{SiO}_2$  (chalcedonem) bohaté zóně základní hmoty (vzorek HPV/IV/1).

Nejvyšší zastoupení nerozpustného zbytku bylo zjištěno v odebrané břidličné vrstvě (vzorek HPV/IV/2), a to jak při loužení v HCl (63,05 hm. %), tak i v CH<sub>3</sub>COOH (65,05 hm. %) (Příloha III). Naopak nejnižší obsah nerozpustného zbytku byl zjištěn ve vzorku HPV/VI/5, a to 17,88 hm. %, resp. 17,45 hm. % (Příloha III).

Vzorky radotínských vápenců HPV/IV/1 a HPV/VI/5 bylo možné podle jednotlivých klasifikací označit jako mikritické až biomikritické vápence (Folk 1959, 1962), jako mudstone (Dunham 1962), resp. jako mikritické vápence (Kukal 1985). Vzorek HPV/IV/2 představoval vápnitou břidlici.

#### 5.1.3.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny

Chemické složení (Příloha IV) studovaných vzorků radotínských vápenců se vyznačovalo převahou CaO a CO<sub>2</sub>, jež lze spolu s MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a v jednom případě též Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> označit za hlavní oxidy. Mezi vedlejší oxidy studovaných hornin patří Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a v jednom případě též SrO. Ostatní analyzované prvky (resp. jejich oxidy) svou četností náleží mezi stopové chemické složky. Ve vzorku vápnité břidlice (HPV/IV/2) z hlavních oxidů převažovaly SiO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>, doprovázené CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a K<sub>2</sub>O. Ostatní prvky, resp. jejich oxidy jsou vedlejší či stopové.

Z výsledků přepočtu chemických analýz na normativní minerály je zřejmé, že v obou studovaných vzorcích radotínských vápenců převažuje kalcit (Tab. 5.3), doprovázený SiO<sub>2</sub> fázemi (Příloha IV). Zastoupení ostatních složek se pohybuje v rozmezí vedlejších složek (dolomit, illit, K-živce, pyrit), resp. odpovídá akcesoriím (kaolinit, chlorit, Fe-oxihydroxidy). Přítomnost chloritu a Fe-oxihydroxidů (hematitu) nebyla potvrzena odpovídajícími rozbory ani v jednom ze studovaných vzorků radotínských vápenců, v HPV/VI/5 též nebyla zjištěna přítomnost Na-živce (albitu).

Ve vzorku vápnité břidlice (HPV/IV/2, Tab. 5.3) převažují SiO<sub>2</sub> fáze a kalcit, doprovázené hojným illitem. Z vedlejších složek je přítomen dolomit, K-živce a pyrit. Ostatní fáze (kaolinit, albit, chlorit, Fe-oxihydroxidy) jsou akcesorické. Přítomnost chloritu a Fe-oxihydroxidů (hematitu) nebyla potvrzena odpovídajícími rozbory.

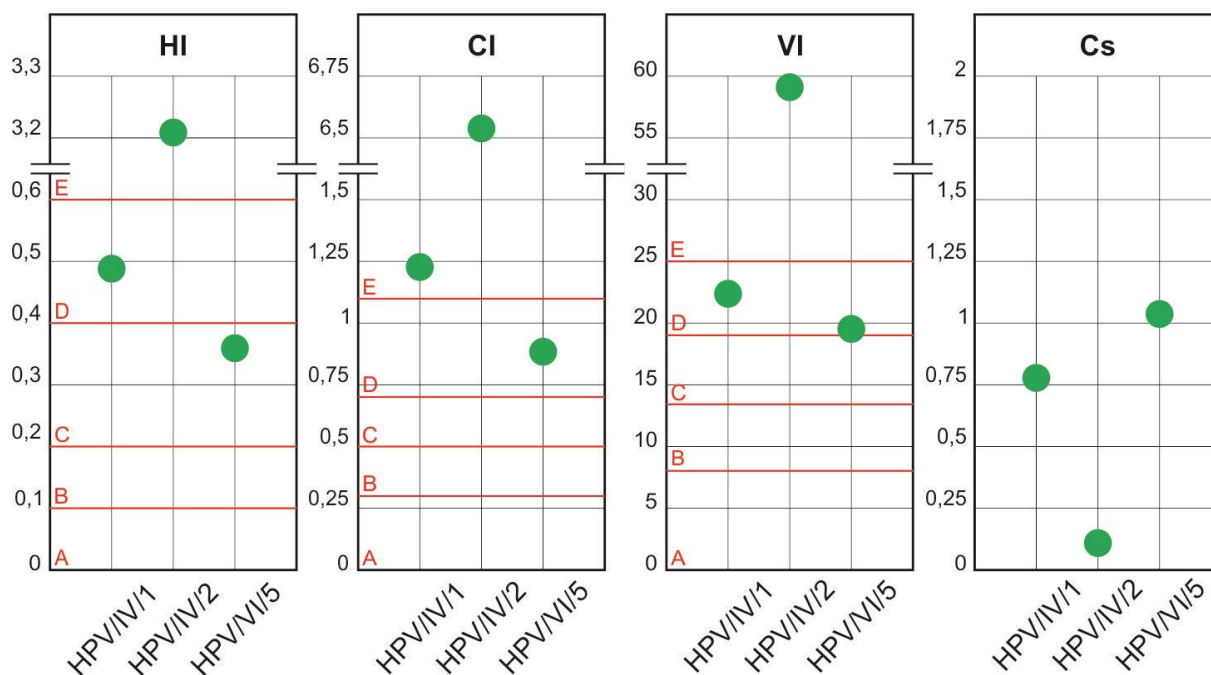
Tab. 5.3. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích radotínských vápenců (HPV/IV/1 a HPV/IV/5) a vápnité břidlice (HPV/IV/2) vypočtený podle algoritmu MINLITH (Rosen et al. 2000) (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozborem.

Vzorek	kalcit	dolomit	SiO <sub>2</sub> fáze	kaolinit	illit	chlorit	K-živce	Na-živce	pyrit	Fe-oxihydroxidy
HPV/IV/1	70,85	2,46	14,34	0,24	5,92	0,27	1,09	0,24	2,85	0,39
HPV/VI/5	76,07	4,50	11,58	0,34	1,24	0,20	1,26	0,28	2,57	0,65
Průměr	73,46	3,48	12,96	0,29	3,58	0,24	1,18	0,26	2,71	0,52
HPV/IV/2	25,67	5,31	39,67	0,58	14,11	0,28	2,39	0,35	3,21	0,89

#### 5.1.3.4. Hydraulické vlastnosti surovin

Oba studované vzorky radotínských vápenců měly hydraulický charakter, přičemž je lze označit za vápenické suroviny se středně až velmi silně hydraulickými vlastnostmi v závislosti na použité metodice výpočtu (Obr. 5.9). Vzorek vápnité břidlice (HPV/IV/2) se svým složením nehodí jako surovina výpal hydraulických pojiv, mohl by však sloužit jako korekční přísada.



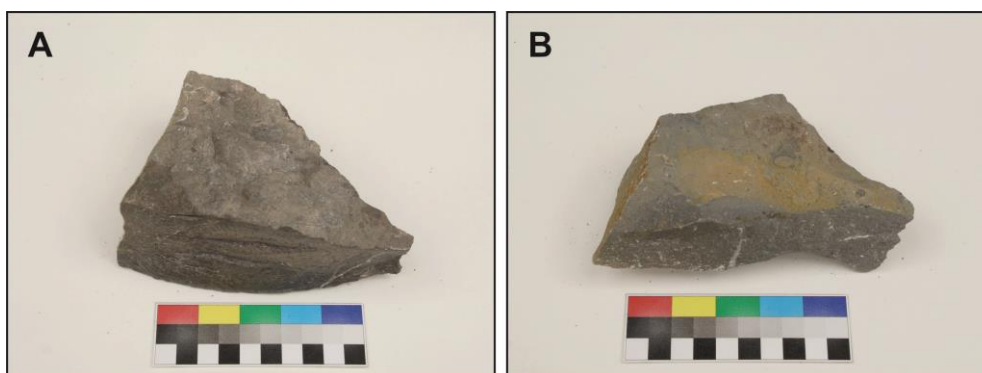


Obr. 5.9. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu sycení vápnem ( $C_s$ ) pro jednotlivé vzorky radotínských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

#### 5.1.4. Kotýské vápence

##### 5.1.4.1. Makroskopický charakter

Studované vzorky kotýských vápenců představovaly jemnozrnné karbonátové horniny šedého až světle šedého zbarvení s charakteristickým nerovným (uzlovitým) povrchem, na kterém bylo možné pozorovat povlaky jílových minerálů (Obr. 5.10B). Místy byly patrné drobné rohovcové čočky a reliktů bioklastů vyplněné čirým až bělavým kalcitem (Obr. 5.10A).



Obr. 5.10. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných kotýských vápenců. A. vzorek HPV/II/4; B. vzorek HPV/VI/6.

##### 5.1.4.2. Minerologické složení suroviny

Ve studovaných vzorcích kotýských vápenců převažoval hrubozrnný bioklastický materiál. Jemnozrnný mikrit se vyskytoval vzácněji než u ostatních zkoumaných typů vápenců, vytvářel pouze menší shluky a enklávy světle šedé až šedé barvy mezi bioklastickým materiálem. Tyto mikritické

enklávy měly při pozorování pomocí katodové luminescence tmavě oranžovou až červenou barvu, způsobenou příměsí neluminiskujícího materiálu (jílových minerálů a organické hmoty).

Významné zastoupení měly bioklasty, jež tvořily detritickou složku těchto hornin. Velikost bioklastů se nejčastěji pohybovala v rozmezí 300 až 800  $\mu\text{m}$ , ale bylo možné zastihnout úlomky s velikostí až 2 mm. Z bioklastů byly nejhojnější úlomky lilijic (Obr. 5.11B), lasturnatek (Obr. 5.11A,B), ramenonožců (Obr. 5.11C), trilobitů (Obr. 5.11A), méně pak pozůstatky hlavonožců, plžů nebo jehlic hub. U značného množství bioklastického materiálu nebylo možné přesněji určit původ, a to z důvodu značné fragmentace. Rekrystalizované bioklasty a schránky vyplněné sekundárním kalcitovým tmelem měly jasně oranžovou katodoluminiscenční odezvu. Luminescenční odezva schránek ramenonožců (Obr. 5.11C) a dalších nerekrystalizovaných bioklastů byla jen velmi slabá.

Mezizrnný prostor vyplňoval sparitický tmel tvořený světle zbarveným kalcitem (stejnozrnný sparit). Vlákenný sparit nejčastěji vytvářel výplň větších bioklastů. Podobně jako rekrystalizované bioklasty měly tyto tmely zářivou, jasně oranžovou luminescenční odezvu. Ve vzorcích se často objevovaly partie postižené výraznějším stupněm dolomitizace. Dolomity často vytvářely zonální zrna s proměnlivým zastoupením hořčíku. Od poloh bohatších na kalcit se odlišovaly tmavě červenou luminescencí (Obr. 5.11D).

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byly ve výbrusech kotýských vápenců identifikovány některé minoritní a akcesorické minerální fáze, jejichž přítomnost potvrdil i RTG difrakční rozbor. Jednalo se především o křemen a další formy  $\text{SiO}_2$ , který byl nejčastěji rozptýlen mezi bioklasty a jejich relikty v základní hmotě. Dále byla zjištěna přítomnost fylosilikátů, a to jak autigenních jílových minerálů (illitu), tak i reliktních klastických slíd (muskovitu). Z akcesorických minerálů byla identifikována drobná zrnka apatitu (Obr. 5.11E), pyritu a  $\text{TiO}_2$  fází (rutil/anatas) (Příloha III). Skenovací elektronovou mikroskopií byly velmi dobře rozlišitelné kalcitové a dolomitové zóny s výskytem zonálních zrn (Obr. 5.11F).

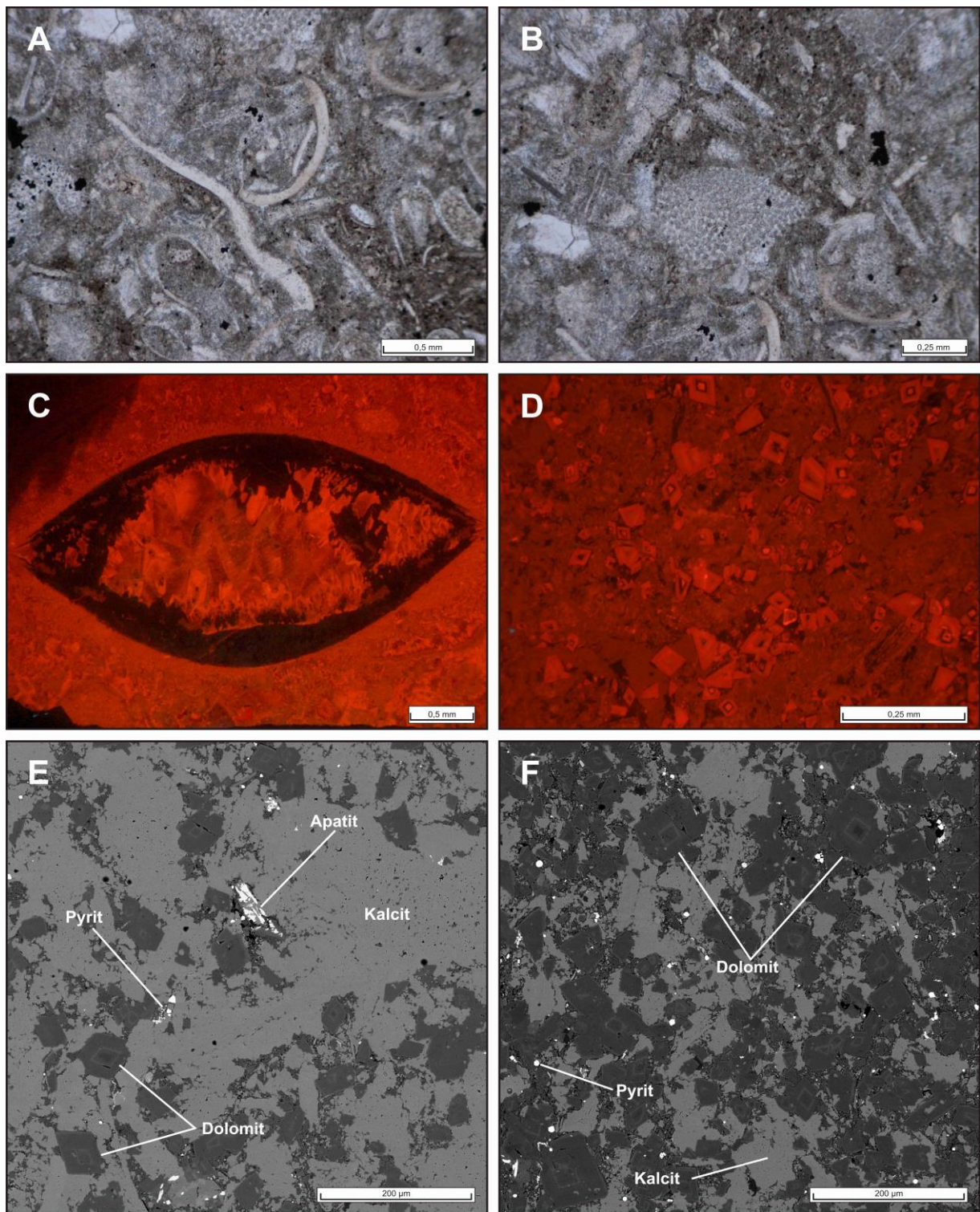
Obsah nerozpustného zbytku se u obou studovaných vzorků poměrně výrazně lišil. Vápenec HPV/II/4 obsahoval 8,48 hm. % nerozpustného zbytku při loužení v HCl, resp. 8,80 hm. % při použití  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Příloha III). Vzorek HPV/VI/6 byl na nerozpustný materiál bohatší, při loužení v HCl obsahoval 20,03 hm. %, resp. 19,95 hm. % při loužení v  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Příloha III).

Oba studované vzorky kotýských vápenců bylo možné označit jako biosparitické typy (Folk 1959, 1962), grainstone (Dunham 1962), resp. jako biodetritické (bioklastické) vápence (Kukal 1985).

#### 5.1.4.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny

Chemické složení (Příloha IV) obou studovaných vzorků kotýských vápenců se vyznačovalo převahou CaO a  $\text{CO}_2$ , jež lze spolu s MgO,  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  označit za hlavní oxidy. U jednoho ze studovaných vzorků (HPV/VI/6) bylo zjištěno více než  $3\times$  vyšší zastoupení  $\text{SiO}_2$  oproti vzorku HPV/II/4. Mezi vedlejší oxidy studovaných hornin patří  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  a v jednom případě též SrO. Ostatní analyzované prvky (resp. jejich oxidy) svou četností náleží mezi stopové chemické složky.

Z výsledků přepočtu chemických analýz na normativní minerály je zřejmé, že v obou studovaných vzorcích kotýských vápenců převažuje kalcit (Tab. 5.4) jakožto hlavní horninotvorný minerál, v jednom případě (vzorek HPV/VI/6) ještě doprovázený značným množstvím  $\text{SiO}_2$  fází (Příloha IV). Z vedlejších složek má zřetelné zastoupení illit a dolomit, ostatní fáze (kaolinit, chlorit, živce, pyrit) lze považovat za akcesorické. Přítomnost Na-živce (albitu) a v jednom případě též Fe-oxihydroxidů (hematitu) nebyla potvrzena odpovídajícími rozborů.



Obr. 5.11. Mikroskopický charakter studovaných kotýských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F). A. Průřez článkem těla trilobita a úlomek lasturnatky ve shluku drobnějších reliktů bioklastů (vzorek HPV/II/4); B. Relikty lilijic (uprostřed), lasturnatek (na okrajích) a dalších bioklastů (vzorek HPV/II/4); C. Schránka ramenonožce vyplněná sparitickým tmelem (vzorek HPV/VI/6); D. Shluk zonálních zrn kalcitu a dolomitu (vzorek HPV/VI/6); E. Relikt apatitu mezi zrna zonálních dolomitů (vzorek HPV/VI/6); F. Dolomity bohatá zóna s pyritem (vzorek HPV/VI/6).

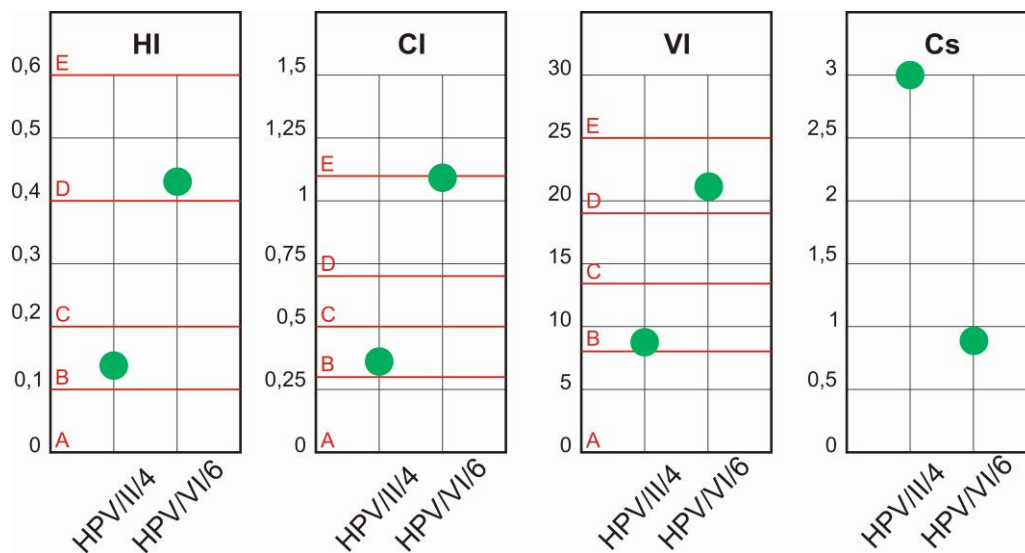


Tab. 5.4. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích kotýských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbořem.

Vzorek	kalцит	dolomit	SiO <sub>2</sub> fáze	kaolinit	illit	chlorit	K-živce	Na-živce	pyrit	Fe-oxihydroxidy
HPV/II/4	89,58	1,53	3,02	0,25	2,31	0,21	0,35	0,24	0,85	0,51
HPV/VI/6	74,63	3,39	15,78	0,28	2,03	0,18	0,57	0,21	0,95	0,42
Průměr	82,11	2,46	9,40	0,27	2,17	0,19	0,46	0,23	0,90	0,47

#### 5.1.4.4. Hydraulické vlastnosti surovin

S ohledem na zjištěnou proměnlivost chemického i fázového složení se oba studované vzorky kotýských vápenců velmi lišily svou hydraulicitou. První ze vzorků (HPV/II/4) měl jen velmi slabě hydraulické vlastnosti, často až na rozhraní se vzdušným vápnem (Obr. 5.12). Podle vysokého C<sub>s</sub> (3,00) bylo možné usuzovat, že ve vypáleném produktu bude zastoupen vysoký podíl CaO (Obr. 5.12, Příloha IV a též kapitola o složení a vlastnostech vypálených materiálů). Naopak vzorek vápence HPV/VI/6 byl silně až velmi silně hydraulickou surovinou (Obr. 5.12). O nízkém teoretickém obsahu volného vápna ve vypálené surovině svědčil poměrně nízký modul C<sub>s</sub> (0,85) (viz Obr. 5.12 a Příloha IV).

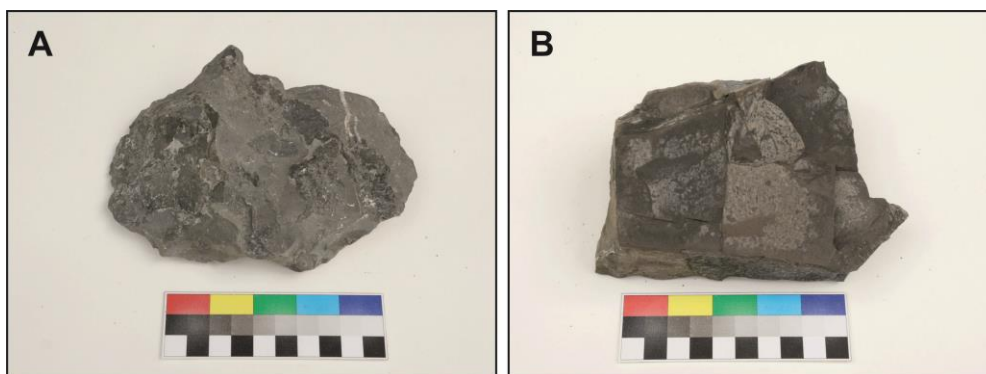


Obr. 5.12. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu sycení vápnem (C<sub>s</sub>) pro jednotlivé vzorky kotýských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

#### 5.1.5. Kosořské vápence

##### 5.1.5.1. Makroskopický charakter

Studované vzorky kosořských vápenců měly povahu velmi jemnozrnných, tmavě šedivých karbonátových hornin (Obr. 5.13A,B) s dobře vyvinutou vrstevnatou stavbou. Místy v nich byly patrné drobné relikty bioklastů, vyplněné sekundárně vykrytalovanými kalcitovými tmely.



Obr. 5.13. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných kosořských vápenců. A. vzorek HPV/III/1; B. vzorek HPV/IX/1.

#### 5.1.5.2. Mineralogické složení suroviny

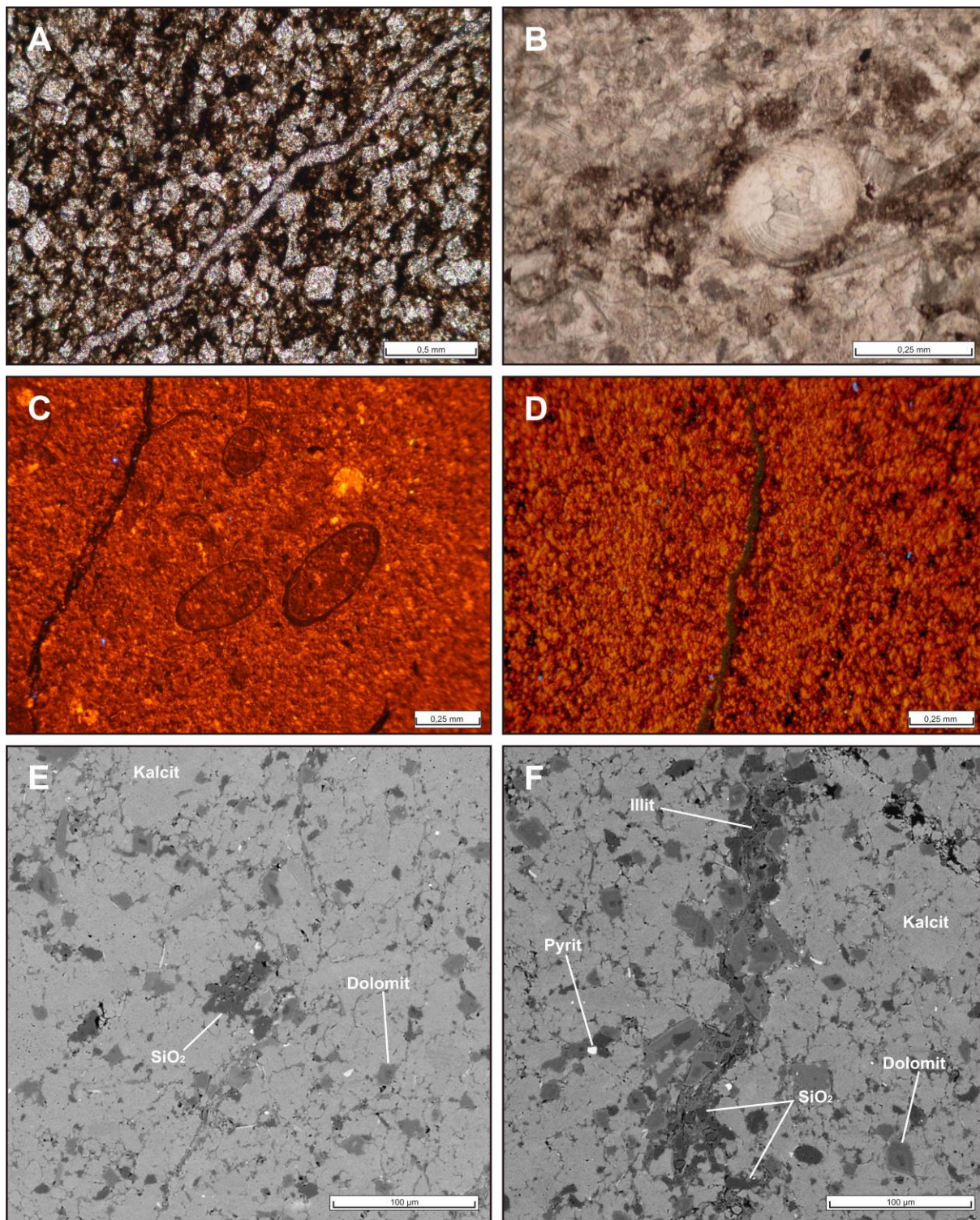
Tmavé zbarvení kosořských vápenců, výrazné při makroskopickém pozorování, se projevilo i při studiu horninových výbrusů. Bylo způsobeno přítomností volně rozptýlených jílových minerálů a organické příměsi v jemnozrnné mikritické základní hmotě (Obr. 5.14A). Ta často tvořila více než polovinu pozorovaného materiálu. Pro přechodné zóny mezi kosořskými a dvorecko-prokopskými vápenci (vzorek HPV/III/1) bylo charakteristické nižší zastoupení organické příměsi, které se projevilo světlejší barvou mikritické základní hmoty (při pozorování pomocí optického mikroskopu) a jasně oranžovými odstíny luminiscenční odezvy (při použití katodové luminiscence). V těchto partiích byly častěji přítomny detritické složky, konkrétně bioklasty (Obr. 5.14B). Nejčastěji byly zastíženy schránky tentakulitů, a to *Nowakia?* sp. a *Styliolina?* sp. (Obr. 5.14C), dále trilobitů, lasturnatek a dalších menších fragmentů. Rekrystalizované schránky a schránky vyplněné sekundárními kalcitovými tmely se vyznačovaly výraznou, jasně oranžovou luminiscencí. Nekrekrystalizované pozůstatky tentakulitů a dalších bioklastů vykazovaly jen velmi slabou, případně nevýraznou tmavě fialovou až hnědavou luminiscenci.

V jemnozrnné základní hmotě se hojně vyskytovala drobná zrna kalcitu velikosti 40 až 80  $\mu\text{m}$ . Jednalo se převážně o sekundární sparitický materiál vzniklý během diagenetických pochodů. Zrnka kalcitu byla místy nahromaděna ve shlucích, které pak v hornině tvořily rozsáhlejší partie (Obr. 5.14A). Další diagenetické struktury, konkrétně stylolity, se ve výbrusech vyskytovaly nahodile. Ve vzorcích bylo možné identifikovat organickou hmotu, křemen a další  $\text{SiO}_2$  fáze, fylosilikáty – autigenní jílové minerály (illit a kaolinit) i klastické slídy (muskovit) a pyrit (Obr. 5.14F). Kvůli přítomnosti tohoto materiálu vykazovaly stylolity jen velmi slabou katodoluminiscenční odezvu (Obr. 5.14C,D).  $\text{SiO}_2$  (chalcedon) se kromě stylolitů často vyskytoval i volně rozptýlený v základní mikritické hmotě, případně vytvářel menší shluky (Obr. 5.14E).

Některé minerály bylo možné identifikovat i pomocí katodové luminiscence. Zrna draselného živce velikosti 50 až 100  $\mu\text{m}$  se při tomto pozorování vyznačovala jasně modrou barvou. Podobně výraznou, avšak žlutozelenou luminiscencí, byl charakteristický apatit. Odlišit bylo možné i partie postižené výraznější dolomitizací. Jednotlivá zonální zrna i rozsáhlejší polohy se vyznačovaly tmavě červenou luminiscenční barvou.

Nerozpustný zbytek zjištěný v kosořských vápencích tvořil ve vzorku HPV/III/1 16,58 hm. % (při loužení v HCl) a 17,25 hm. % při použití  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Příloha III). Ve vzorku HPV/IX/1 byl obsah nekarbonátové příměsi výrazně nižší, a to 7,73 hm. % (loužení v HCl), resp. 7,71 hm. % (loužení v  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Příloha III).





Obr. 5.14. Mikroskopický charakter studovaných kosořských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F). A. Základní, tmavě zbarvená mikritická hmota a krystaly kalcitu (pozorováno ve zkřížených nikolech) (vzorek HPV/IX/1); B. Relikt bioklastu vyplněný sparitickým tmelem (vzorek HPV/IX/1); C. Schránky tentakulitů *Styliolina?* sp. v přechodné zóně kosořských a dvorecko-prokopských vápenců (vzorek HPV/III/1); D. Základní hmota kosořského vápence se stylolitem (vzorek HPV/IX/1); E Základní hmota kosořského vápence s rozptýlenou SiO<sub>2</sub> hmotou a zrna dolomitů (vzorek HPV/III/1); F. Stylolite s akumulací nekarbonátových minerálů a zrn dolomitů (vzorek HPV/III/1).



Oba vzorky kosořských vápenců bylo možné klasifikovat jako mikritické až biomikritické vápence (Folk 1959, 1962, Kukul 1985), vzorek HPV/III/1 jako mudstone (Dunham 1962), HPV/IX/1 jako přechod mezi mudstone a wackestone (Dunham 1962).

### 5.1.5.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny

Chemické složení (Příloha IV) obou studovaných vzorků kosořských vápenců se vyznačovalo převahou CaO a CO<sub>2</sub>, jež lze spolu s MgO, SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> označit za hlavní oxidy. U jednoho ze studovaných vzorků (HPV/IX/1) bylo zjištěno druhé nejvyšší zastoupení MgO z celého souboru studovaných vápenických surovin. Ostatní analyzované prvky (resp. jejich oxidy) svou četností náleží mezi stopové chemické složky.

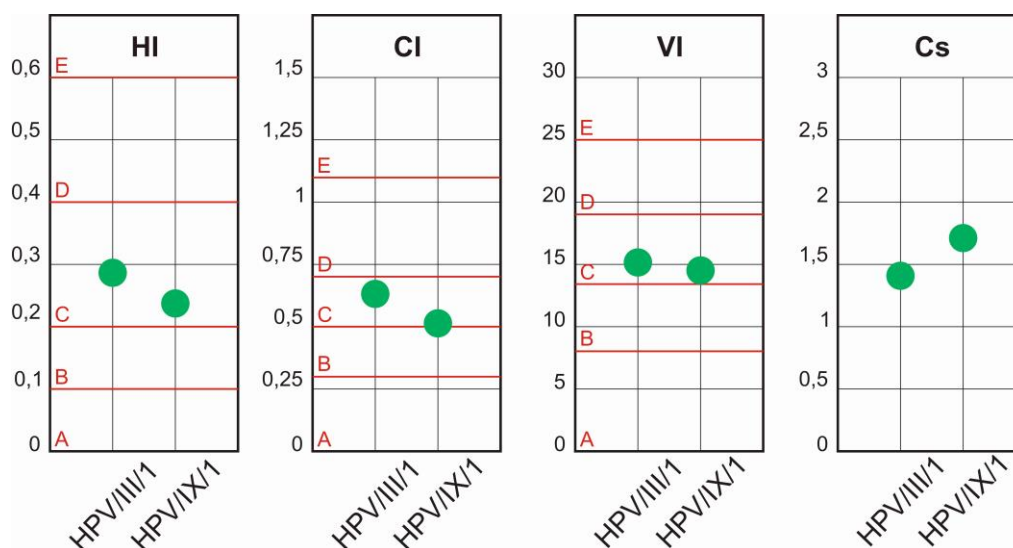
Z výsledků přepočtu chemických analýz na normativní minerály je zřejmé, že v obou studovaných vzorcích kosořských vápenců převažuje kalcit (Tab. 5.5), který je jediným hlavním horninotvorným minerálem. Z vedlejších složek má zřetelné zastoupení dolomit, SiO<sub>2</sub> fáze a illit, u vzorku HPV/III/1 též K-živce a pyrit. Ostatní fáze (kaolinit, chlorit, živce, pyrit a Fe-oxihydroxidy) lze považovat za akcesorické. Vedlejší složkou vzorku HPV/IX/1 je též organická hmota (Příloha IV).

Tab. 5.5. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích kosořských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %).

Vzorek	kalcit	dolomit	SiO <sub>2</sub> fáze	kaolinit	illit	chlorit	K-živce	Na-živce	pyrit	Fe-oxihydroxidy
HPV/III/1	80,92	2,90	5,96	0,21	3,88	0,11	2,26	0,14	1,24	0,08
HPV/IX/1	83,51	6,38	4,11	0,31	1,77	0,12	0,45	0,16	0,65	0,06
Průměr	82,22	4,64	5,04	0,26	2,83	0,12	1,36	0,15	0,95	0,07

### 5.1.5.4. Hydraulické vlastnosti surovin

Zjištěné chemické složení dodává oběma studovaným vzorkům kosořských vápenců středně hydraulický charakter (Obr. 5.15). Podle hodnoty C<sub>s</sub> (1,44, resp. 1,74) bylo možné očekávat výskyt volného vápna ve vypáleném materiálu (Obr. 5.15).

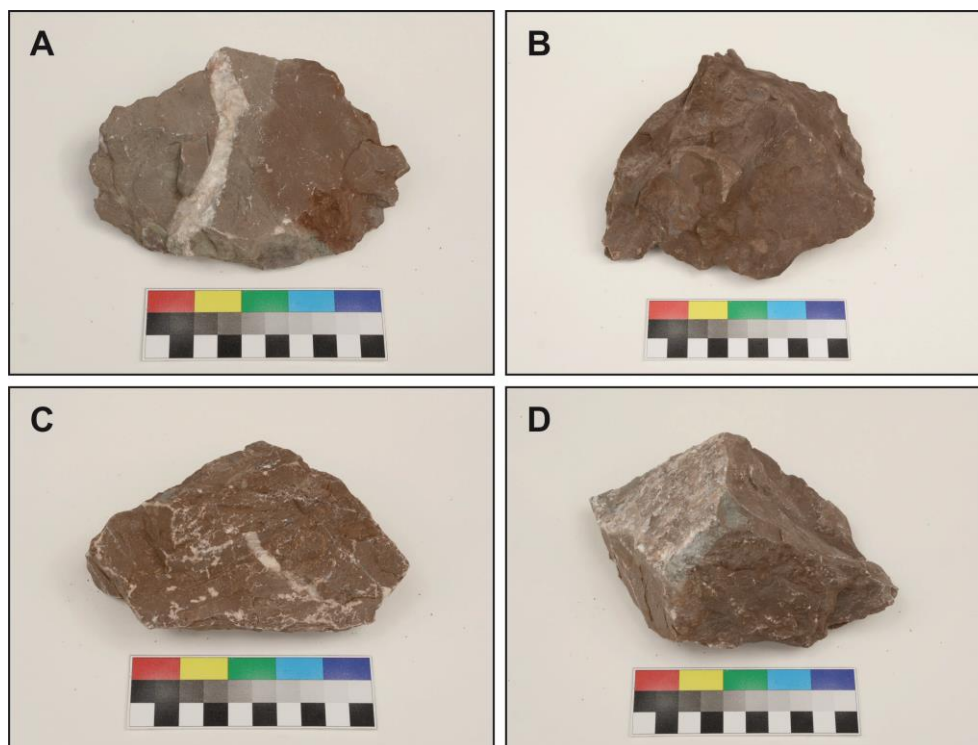


Obr. 5.15. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu syčení vápnem (C<sub>s</sub>) ve studovaných vzorcích kosořských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

## 5.1.6. Řeporyjské vápence

### 5.1.6.1. Makroskopický charakter

Studované vzorky řeporyjských vápenců byly kompaktní, hnědě až hnědočerveně zbarvené jemnozrnné hlíznaté karbonátové horniny (Obr. 5.16B). U vzorků HPV/III/2 a HPV/VI/4 bylo možné pozorovat přechody do šedivých dvorecko-prokopských vápenců (Obr. 5.16A,D). Častý byl i výskyt kalcitových žilek (složených ze sekundárně vysrážených hrubozrných sparitických tmelů), a to především u vzorků HPV/III/2 (Obr. 5.16A) a HPV/VI/3 (Obr. 5.16C).



Obr. 5.16. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných řeporyjských vápenců. A. vzorek HPV/III/2; B. vzorek HPV/III/3; C. vzorek HPV/VI/3; D. vzorek HPV/VI/4.

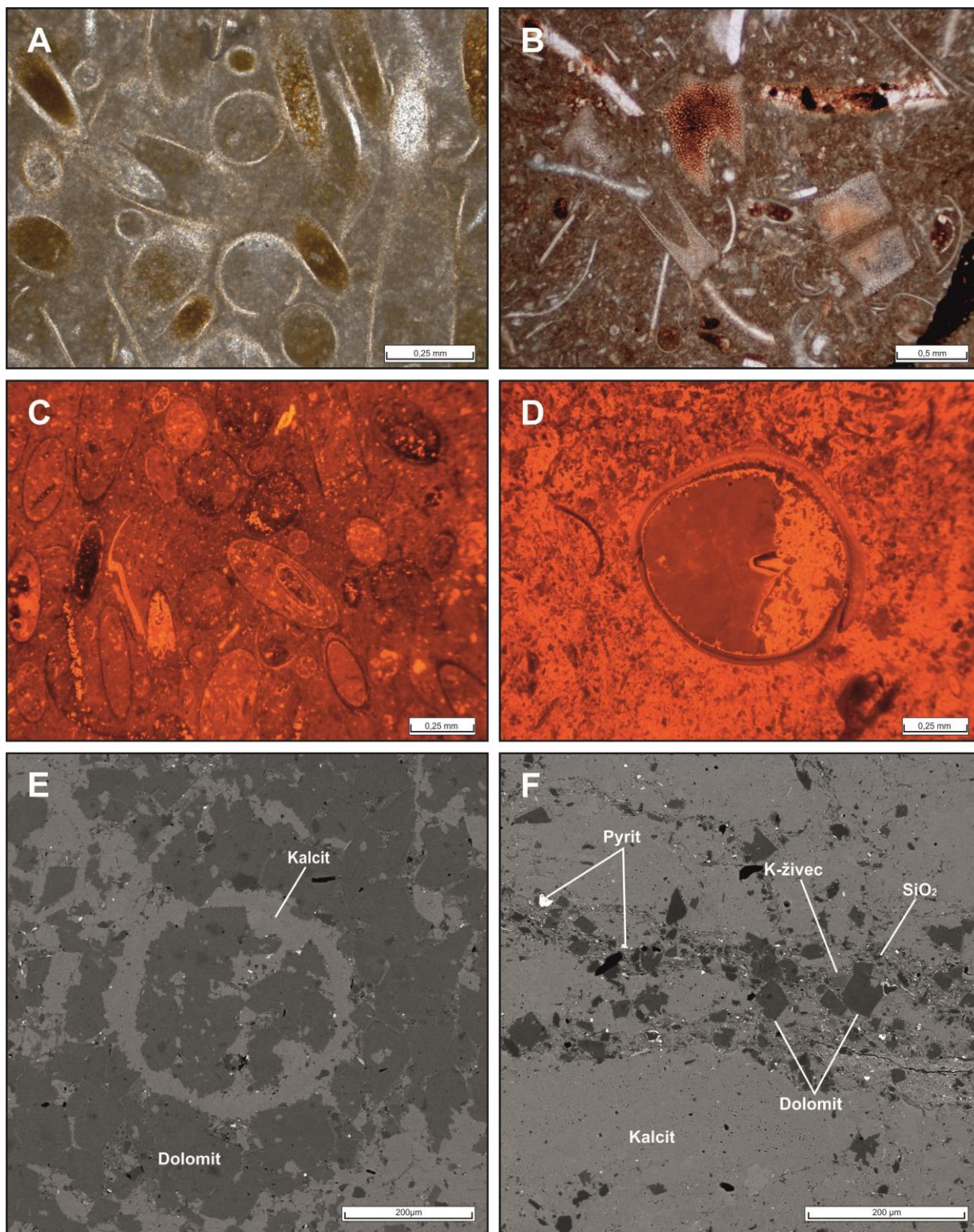
### 5.1.6.2. Minerologické složení suroviny

Základní hmotu řeporyjských vápenců vždy tvořil jemnozrnný mikrit. Jeho barva byla vzhledem k přítomnosti hydratovaných Fe-oxihydroxidů adsorbovaných na jílové minerály (Skoček a Kukul 1998) a celkově zvýšenému obsahu železa tmavě červená až hnědavá. V případě kontaktu s dvorecko-prokopskými vápenci (vzorky HPV/III/2 a HPV/VI/4) měla šedavou až tmavě šedivou barvu (Obr. 5.16A). Při katodoluminiscenčním pozorování se základní mikritická hmota vyznačovala červenooranžovou až tmavě červenou barvou. Na rozdíl od ostatních mikritem bohatých vápenců byla vzhledem k příměsi Fe-oxihydroxidů mírně tmavší, zejména ve vzorcích HPV/VI/4 a HPV/VI/5. Přítomnost Fe-oxihydroxidů způsobila tlumení luminiscence.

Kromě kalcitu se ve studovaných řeporyjských vápencích vyskytoval z karbonátových minerálů ještě dolomit. Ten bylo možné odlišit především pomocí katodové luminiscence a skenovací elektronové mikroskopie (Obr. 5.17E). Vytvářel rozsáhlé polohy dolomitizované základní hmoty, nebo se vyskytoval ve formě jednotlivých zonálních zrn v materiálu bohatém na kalcit. Barva dolomitu při katodoluminiscenčním pozorování měla temně červenou, rudou až hnědavou barvu.

Ve všech vzorcích řeporyjských vápenců byly hojné různé bioklasty. Nejčtenější zastoupení měly průřezy schránkami tentakulitů, převážně rodu *Styliolina?* sp. (Obr. 5.17A,C).





Obr. 5.17. Mikroskopický charakter studovaných řeporyjských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F). A. Shluk schránek tentakulitů *Styliolina?* sp. v přechodné facii řeporyjských a dvorecko-prokopských vápenců (vzorek HPV/III/2); B. Relikty lilijic v typicky zbarvené základní hmotě (vzorek HPV/VI/3); C. Shluk schránek tentakulitů *Styliolina* sp. (vzorek HPV/III/3); D. Průřez schránkou lasturnatky (vzorek HPV/III/3); E Relikt kalcitového bioklastu v silně dolomitizované partii řeporyjského vápence (vzorek HPV/III/2); F. Stylolit s akumulovaným nekarbonátovým materiálem (vzorek HPV/VI/3).

Dále byly pozorovány relikty hlavonožců, lasturnatek (Obr. 5.17D), fragmenty plžů, trilobitů, lilijic (Obr. 5.17B), ramenonožců, jehlice hub a množství neidentifikovatelných úlomků. Rekrystalizované

schránky a bioklasty vyplněné kalcitovými tmely vykazovaly při katodové luminiscenci jasné, světle oranžové odstíny. Naopak nerekrystalizované reliktů tentakulitů (Obr. 5.17C) či lasturnatek (Obr. 5.17D) měly slabou, velmi temnou fialovou až hnědavou luminiscenční odezvu.

Ze sekundárních diagenetických složek se hojně vyskytovala drobná zrna (do 50  $\mu\text{m}$ ) stejnozrného sparitu, přítomného v základní hmotě mezi bioklasty nebo v podobě výplně schránek. Sparitická zrnka byla často nahroučena kolem stylolitů, jež vyplňovaly jílové minerály (autigenní illit a kaolinit), Fe-oxihydroxidy a další nekarbonátový materiál. Sparitické tmely měly světle oranžovou luminiscenci, naopak žádnou nebo jen velmi slabou luminiscenci vykazovala výplň stylolitů.

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie a práškového RTG difrakčního rozboru byla potvrzena přítomnost křemene a dalších forem  $\text{SiO}_2$  (Příloha III), jež nejčastěji vytvářely akumulace kolem stylolitů (Obr. 5.17F), nepřilíš hojně se vyskytovaly rozptýlené v základní hmotě.

Ve vzorcích HPV/III/3 a HPV/VI/3 byla akcesoricky přítomna zrna draselných živců (30–100  $\mu\text{m}$ ), která v katodové luminiscenci vykazovala modré zbarvení. Naopak jasné žlutozelenou luminiscenci byly charakteristické drobné apatity, které bylo možné identifikovat v základní hmotě vzorku HPV/III/2. Z dalších akcesorických minerálů byl v řeporyjských vápencích přítomen pyrit,  $\text{TiO}_2$  fáze, reliktů biotitu či muskovit (Příloha III).

Nejvyšší obsah nerozpustného zbytku byl u řeporyjských vápenců zjištěn ve vzorku HPV/III/3, a to 24,20 hm. % (loužení v HCl), resp. 24,73 hm. % (loužení v  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (Příloha III). Nejnižší podíl nekarbonátového materiálu pak vykazoval vzorek HPV/VI/4 (13,63, resp. 13,60 hm. %) (Příloha III).

Studované vzorky bylo možné souhrnně označit jako biomikritické vápence (Folk 1959, 1962), wackestone (Dunham 1962), resp. jako mikrit-biodetritické (bioklastické) vápence (Kukal 1985).

### 5.1.6.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny

Chemické složení (Příloha IV) studovaných vzorků řeporyjských vápenců se vyznačovalo převahou  $\text{CaO}$  a  $\text{CO}_2$ , jež lze spolu s  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  označit za hlavní oxidy. Ostatní analyzované prvky (resp. jejich oxidy) svou četností náleží mezi stopové chemické složky.

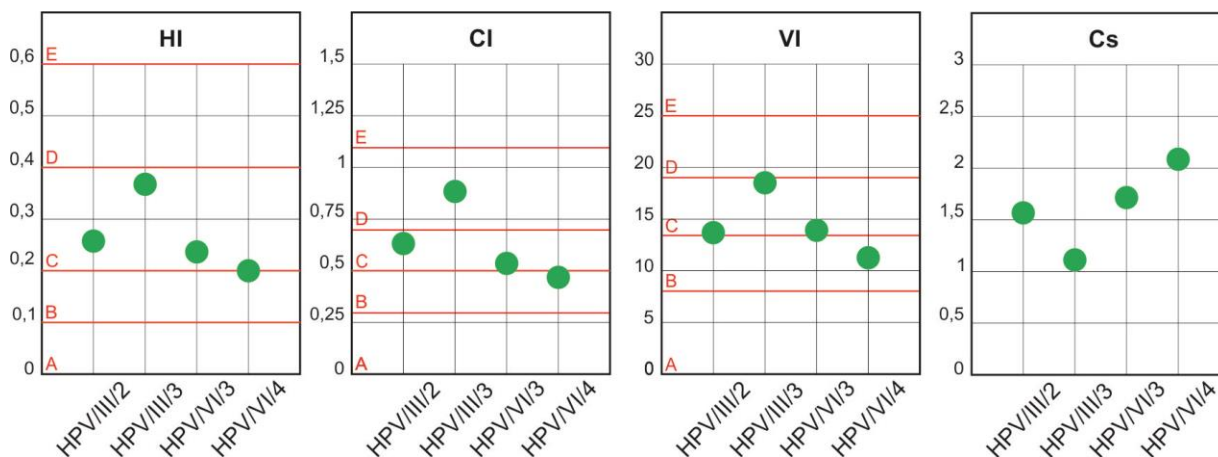
Z výsledků přepočtu chemických analýz na normativní minerály je zřejmé, že ve studovaných vzorcích řeporyjských vápenců převažuje kalcit (Tab. 5.6), který je jediným hlavním horninotvorným minerálem (Příloha IV). Z vedlejších složek má zřetelné zastoupení zejména illit a  $\text{SiO}_2$  fáze, ale též dolomit, kaolinit a K-živce. Další fáze (chlorit, albit a Fe-oxihydroxidy) lze považovat za akcesorické. Přítomnost Na-živce (albitu) a pyritu nebyla potvrzena odpovídajícími rozborů.

Tab. 5.6. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích řeporyjských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozborů.

Vzorek	kalcit	dolomit	$\text{SiO}_2$ fáze	kaolinit	illit	chlorit	K-živce	Na-živce	pyrit	Fe-oxihydroxidy
HPV/III/2	80,47	1,56	6,87	2,34	4,52	0,72	2,25	0,14	0,23	0,61
HPV/III/3	74,38	2,37	8,88	3,01	5,66	1,06	2,98	0,11	0,25	0,68
HPV/VI/3	81,79	2,78	4,91	2,33	5,27	0,51	1,18	0,09	0,21	0,49
HPV/VI/4	85,60	2,13	2,16	1,14	1,05	2,70	3,77	0,10	0,31	0,63
Průměr	80,56	2,21	5,71	2,21	4,13	1,25	2,55	0,11	0,25	0,60

#### 5.1.6.4. Hydraulické vlastnosti surovin

Z indexů a modulů vypočtených na základě chemického rozboru vyplývá, že studované vzorky řeporyjských vápenců mají převážně střední stupeň hydraulicity (Obr. 5.18), vzorek HPV/VI/4 leží na pomezí mezi střední až slabou hydraulicitou (dle HI), resp. bude spíše slabě hydraulický (dle CI a VI). Naopak vzorek HPV/III/3 odpovídá spíše silně hydraulickým surovinám (Obr. 5.18). Z hodnot  $C_s$  (1,10–1,71) vyplývala přítomnost volného vápna ve všech vypálených vzorcích (viz Obr. 5.18, Příloha IV a též kapitola o složení a vlastnostech vypálených surovin).



Obr. 5.18. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu syčení vápnem ( $C_s$ ) pro jednotlivé vzorky řeporyjských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

#### 5.1.7. Dvorecko-prokopské vápence

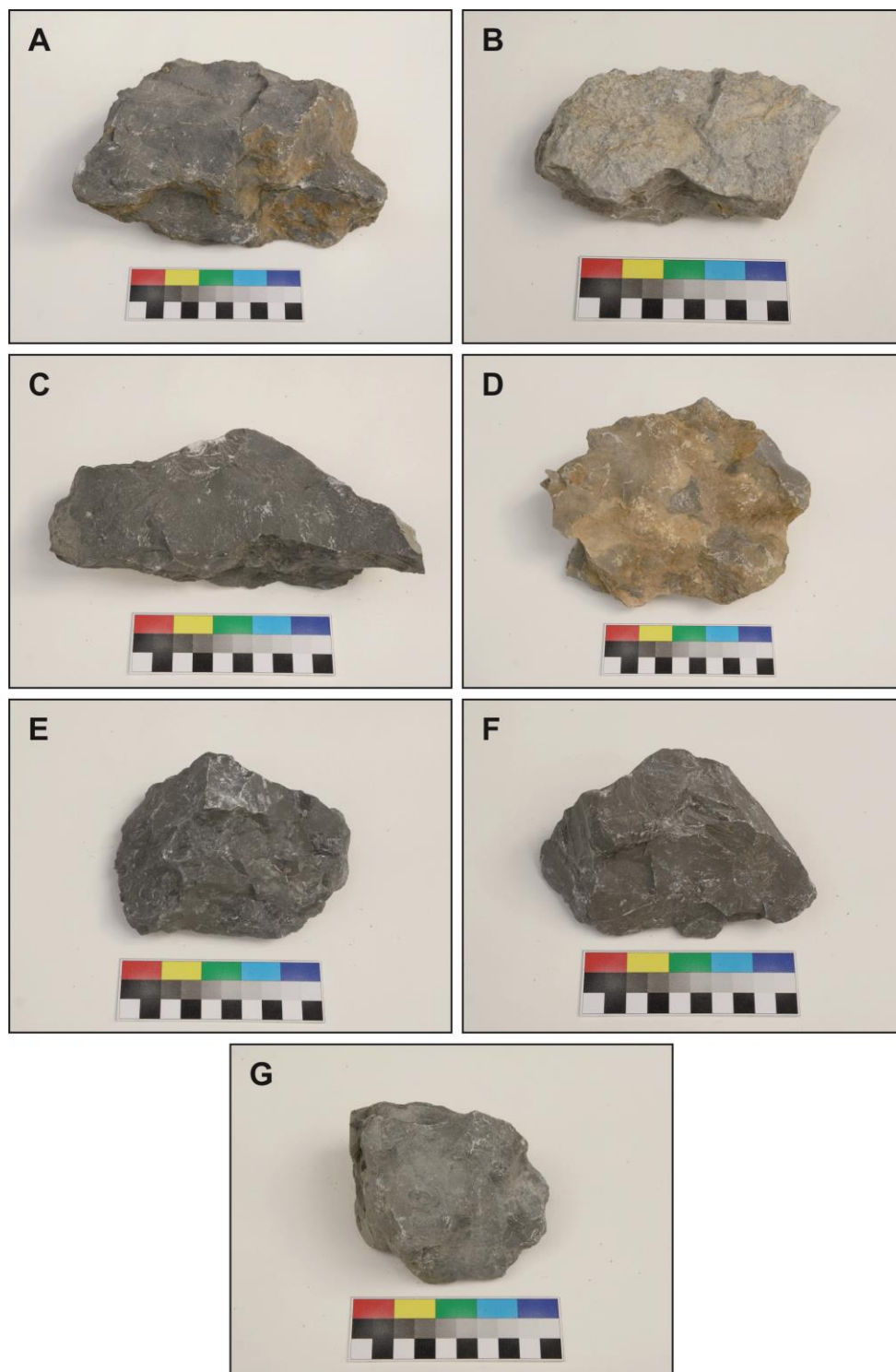
##### 5.1.7.1. Makroskopický charakter

Studované vzorky dvorecko-prokopských vápenců HPV/I/1 (Obr. 5.19A), HPV/I/3 (Obr. 5.19C), HPV/II/1 (Obr. 5.19E) a HPV/II/2 (Obr. 5.19F) byly makroskopicky velmi jemnozrné, s výrazným hlízatým povrchem a šedou, tmavě šedivou až lehce nazelenalou barvou. Vzorky HPV/I/4 (Obr. 5.19D) a HPV/III/4 (Obr. 5.19G) měly obvykle světlejší šedivé zbarvení, místy přecházely do světle hnědých až béžových odstínů. Vápenec HPV/I/2 (Obr. 5.19B) se od ostatních studovaných surovin lišil světlejší barvou šedavých až bělavých odstínů. Jílové minerály tvořily časté, hnědě až zlatavě zbarvené povlaky na povrchu hlíz vzorků HPV/I/1 (Obr. 5.19A), HPV/I/4 (Obr. 5.19D) a HPV/III/4 (Obr. 5.19G). Ve studovaných dvorecko-prokopských vápencích bylo možné vzácně rozlišit fragmenty větších bioklastů.

##### 5.1.7.2. Mineralogické složení suroviny

Základní hmota všech studovaných dvorecko-prokopských vápenců byla tvořena mikritem s příměsí jílových minerálů. Světle šedý až šedý mikrit vyplňoval mezizrný prostor, případně tvořil vnitřní výplň u některých bioklastů (Obr. 5.20A,B). V některých vzorcích (např. HPV/I/2) vytvářel mikrit větší shluky, tzv. „mikritické nodule“, které se od okolí lišily tmavším zbarvením. Ve všech vzorcích tvořil mikrit přibližně polovinu, častěji však nadpoloviční většinu objemu pozorovaných složek. Mikritická základní hmota měla při pozorování pomocí katodové luminiscence oranžovou až načervenalou luminiscenční barvu způsobenou přítomností  $Mn^{2+}$  (Machel 2000) (Obr. 5.20C,D). Shluky mikritu (např. vzorek HPV/I/2) měly tmavší odstín oranžové luminiscence.





Obr. 5.19. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných dvorecko-prokopských vápenců. A. vzorek HPV/I/1; B. vzorek HPV/I/2; C. vzorek HPV/I/3; D. vzorek HPV/I/4; E. vzorek HPV/II/1; F. vzorek HPV/II/2; G. vzorek HPV/III/4.

Hlavní detritickou složku dvorecko-prokopských vápenců tvořily různé druhy bioklastů (pozůstatky drobných živočichů a reliktů vápnitých řas). Místy byly zachovány celé schránky, častější však byly pouze jejich fragmenty. Bioklasty se v hornině vyskytovaly nahodile, méně často tvořily větší shluky. Převažovaly reliktů tentakulitů, a to příčné či podélné průřezy jejich schránkami (Obr. 5.20A–C).



Ve dvorecko-prokopských vápencích bylo možné rozlišit dva rody tentakulitů, *Nowakia?* sp. s rýhovaným povrchem schránky (vzorek HPV/I/1, Obr. 5.20B,C) a rod *Styliolina?* sp. s hladkým povrchem, převažující v ostatních vzorcích (Obr. 5.20A,D). Dalšími skupinami schránek živočichů, identifikovaných ve dvorecko-prokopských vápencích, byly protáhlé schránky ortokonních hlavonožců, srdcovité schránky lasturnatek (často vyplněné sparitickými tmely), pozůstatky plžů, úlomky článků trilobitů (průřezy jejich krunýři), relikty lilijic, ramenonožců a jehlic hub. Některé bioklasty byly vlivem sedimentačních a pozdějších diagenetických procesů natolik rozrušeny, že nebylo možné přesněji určit jejich bližší původ. Většina bioklastů měla velmi slabou, šedavou až hnědavou luminiscenční barvou, způsobenou nízkým zastoupením  $Mn^{2+}$  (Machel 2000). Naopak fragmenty ramenonožců a trilobitů, lasturnatek, plžů a hlavonožců (vyplněné sparitickými tmely a rekrystalizovaným kalcitem) se vyznačovaly charakteristickou světle oranžovou luminiscencí. Zonální zrna dolomitů (Obr. 5.20F) měla, na rozdíl od okolní kalcitové hmoty, výrazně tmavší, sytě červenou až hnědavou luminiscenční odezvu.

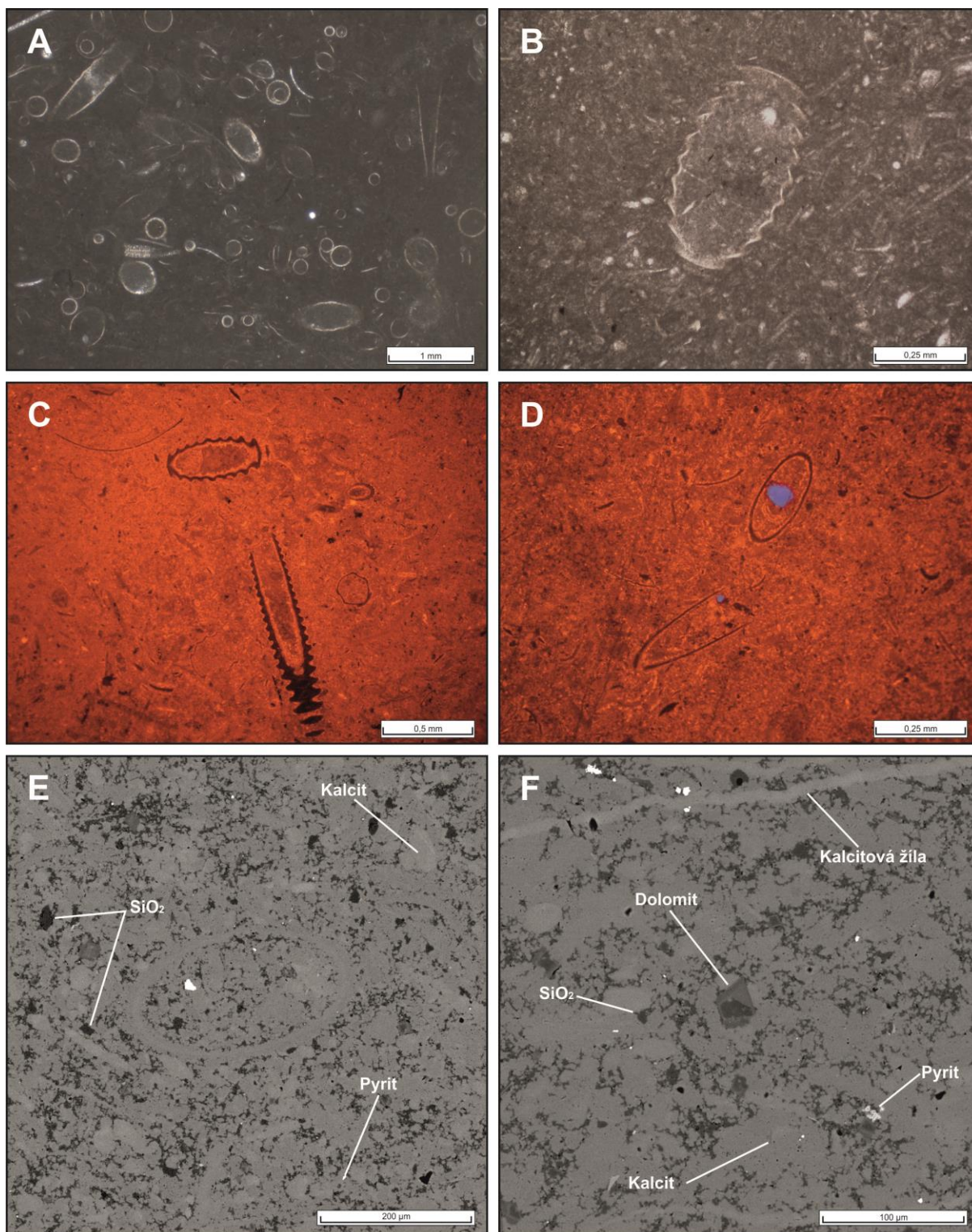
Z nekarbonátových složek převažovaly různé formy křemité hmoty a fylosilikátů (autigenní jílové minerály i klastické slídy). Ve vzorcích bylo možné identifikovat jak drobná zrnka detritického křemene, tak i amorfní formy  $SiO_2$ , který byl rozptýlen v mezizrnovém prostoru a vyplňoval či tmelil základní mikritickou hmotu) (Obr. 5.20E,F). Často byl soustředěn kolem stylolitů.

Nejpřesnější identifikaci jílových minerálů a ostatních fylosilikátů (klastických slíd) umožnila skenovací elektronové mikroskopie a prášková RTG difrakce nerozpuštěného zbytku. Větší klastická zrna muskovitu byla často přeměněna na kaolinit. Kaolinizovaný muskovit měl tmavě modrou až fialovou luminiscenční odezvu. Výskyt těchto zrn byl nejčastější ve vzorcích HPV/II/1 a HPV/II/2. Další významně zastoupený jílový minerál illit se obvykle vyskytoval rozptýlený v mikritické základní hmotě, případně tvořil izolované shluky. Jeho nejvyšší množství bylo zjištěno podél stylolitů. Fylosilikáty (nebo jejich relikty) byly hojné ve vzorcích se zvýšeným obsahem nekarbonátových příměsí (vzorky HPV/I/3, HPV/I/4, HPV/II/1, HPV/II/2 a HPV/III/4).

Zrna živců (plagioklasů a draselných živců) byla možné identifikovat pomocí katodové luminiscence a skenovací elektronové mikroskopie. Nevýrazná světle modrá luminiscence byla charakteristická pro drobná zrnka sodných živců (plagioklasů, převážně albitů). Naopak výrazná světle modrá luminiscence poukazovala na draselné živce (Obr. 5.20D), přítomné nejčastěji ve vzorcích HPV/I/3, HPV/I/4 a HPV/III/4. Velikost zrn živců byla maximálně 50 až 100  $\mu m$ . Vzácně pak bylo možné pozorovat drobná zrnka apatitu, který luminiskoval velice jasnou žlutozelenou barvou.

Jako akcesorické minerály se ve vzorcích dvorecko-prokopských vápenců vyskytovala drobná zrnka pyritu velká do 50  $\mu m$ . Ta se společně se zbytky organické hmoty objevovala kolem stylolitů, méně pak v základní hmotě. Pouze akcesoricky se vyskytoval chlorit,  $TiO_2$  fáze (rutil/anatas), Fe-oxihydroxidy (hematit) či relikty organické hmoty (Příloha III).

Ve studovaných vzorcích bylo zaznamenáno několik druhů přeměn a neomorfismů, které vznikly v důsledku diagenetických pochodů. Bylo možné pozorovat přechody mikritu na mikrosparit až sparit. Původní slabě laminovaná stavba vápenců byla zprohýbána do zmiňovaných stylolitů, kolem nichž byl nahlučen nekarbonátový materiál. Po zpevnění byly pozorované horniny křehce porušeny. Vznikly tak extenzní pukliny, které následně vyplnil kalcit. Světle zbarvené kalcitové žilky byly nejhojnější ve vzorku HPV/II/2 (Obr. 5.20F).



Obr. 5.20. Mikroskopický charakter studovaných dvorecko-prokopských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F). A. Tmavě šedivá mikritická základní hmota s četnými průřezy schránek tentakulitů *Styliolina?* sp. (vzorek HPV/III/4); B. Detail průřezu schránky tentakulita *Nowakia?* sp. obklopené mikritickou základní hmotou (vzorek HPV/I/1); C. Dvě schránky tentakulitů *Nowakia?* sp. v jemnozrnné základní hmotě (vzorek HPV/I/1); D. Modře luminiskující zrnko draselného živce uvnitř schránky tentakulita *Styliolina?* sp. (vzorek HPV/I/4); E. Relikt bioklastu v kalcitové základní hmotě s jemně rozptýleným SiO<sub>2</sub> a pyritem (vzorek HPV/II/2); F. Drobná kalcitová žilka, rozptýlené SiO<sub>2</sub>, pyrit a zrno zonálního dolomitu v mikritické základní hmotě (vzorek HPV/II/2).

Ve vzorcích HPV/I/1 a HPV/I/4 bylo možné pozorovat četný sparitický tmel, vznikající vysrážením kalcitem bohatých roztoků ve volném pórovém prostoru horniny. Sekundární sparitický tmel se vyskytoval ve dvou formách. Stejnozrný mezizrný sparit bylo možné pozorovat mezi bioklasty, mikritem a dalšími horninovými složkami, kde tvořil výplně či izopachové nárůsty. Místy se vyskytoval ve formě větších shluků v základní hmotě. Jeho drobné kalcitové krystalky byly velké max. 50  $\mu\text{m}$ . Vlákňitý sparit byl nejčastěji přítomen kolem stylolitů především ve vzorku HPV/I/4, méně často i ve vzorku HPV/I/3. Sekundární sparit taktéž tvořil kalcitovou výplň žilek, které vznikly křehkou deformací při pozdější diagenézi. Oblasti s výskytem sparitického tmelu se při pozorování pomocí katodové luminiscence vyznačovaly světle oranžovou barvou naznačující zvýšené koncentrace  $\text{Mn}^{2+}$  (Machel 2000).

Nejvyšší podíl nerozpustného zbytku byl zjištěn ve vzorku HPV/II/1. Obsah nekarbonátových složek zbylých po loužení v HCl dosahoval 27,87 hm. %, při loužení v  $\text{CH}_3\text{COOH}$  až 28,38 hm. % (Příloha III). Nejnižší množství nerozpustného zbytku bylo naměřeno ve vzorku HPV/I/2, a to 9,49 hm. % při loužení s HCl, resp. 9,78 hm. % s  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Příloha III).

Na vybraných vzorcích studovaných dvorecko-prokopských vápenců (vzorky HPV/I/1, HPV/I/2, HPV/I/3 a HPV/I/4) bylo provedeno semi-quantitativní kompoziční prvkové mapování. Ve všech vzorcích byl nejčastěji zastoupeným prvkem vápník (Ca). Ten byl hlavní součástí jemnozrné mikritické základní hmoty, složené převážně z kalcitu (především vzorky HPV/I/1 a HPV/I/2) (Obr. 5.21 a Příloha II). Kalcit byl dále významným prvkem tvořícím hojně reliktů různých druhů bioklastů (tentakulitů, plžů, lasturnatek a ramenonožců). Nejvyšší koncentrace vápníku byly zaznamenány ve vzorku HPV/I/2 (Obr. 5.21 a Příloha II). Zvýšené koncentrace hořčíku (Mg) se vyskytovaly především v zonálních zrnech (např. ve vzorku HPV/I/3) (Obr. 5.21 a Příloha II). V menších koncentracích byl hořčík přítomen i v základní hmotě vzorků HPV/I/1 a HPV/I/2 (Obr. 5.21 a Příloha II). Křemík (Si) převažoval ve studovaných vápencích jako součást křemité hmoty a alumosilikátů (zejména fylosilikátů). Často byl koncentrován v žilkovitých útvech vtroušených mezi kalcitem bohatou základní hmotou (např. vzorky HPV/I/3, HPV/I/4a a HPV/I/4b, viz Příloha II). Celkově nejvyšší koncentrace křemíku byly zaznamenány ve vzorku HPV/I/3 (Obr. 5.21 a Příloha II). Hliník (Al), reprezentující fylosilikáty (illitu či kaolinitu), měl zvýšené zastoupení ve stylolitech vzorku HPV/I/4b (Obr. 5.21 a Příloha II). Draslík (K) byl ve studovaných vzorcích vzácný, jeho četnější výskyt byl zjištěn pouze ve vzorku HPV/I/3 a v zrně draselného živce (vzorek HPV/I/4b) (Obr. 5.21 a Příloha II). Železo (Fe) bylo zaznamenáno jen v podružném množství, především jako součást Fe-oxihydroxidů či fylosilikátů (Příloha II).

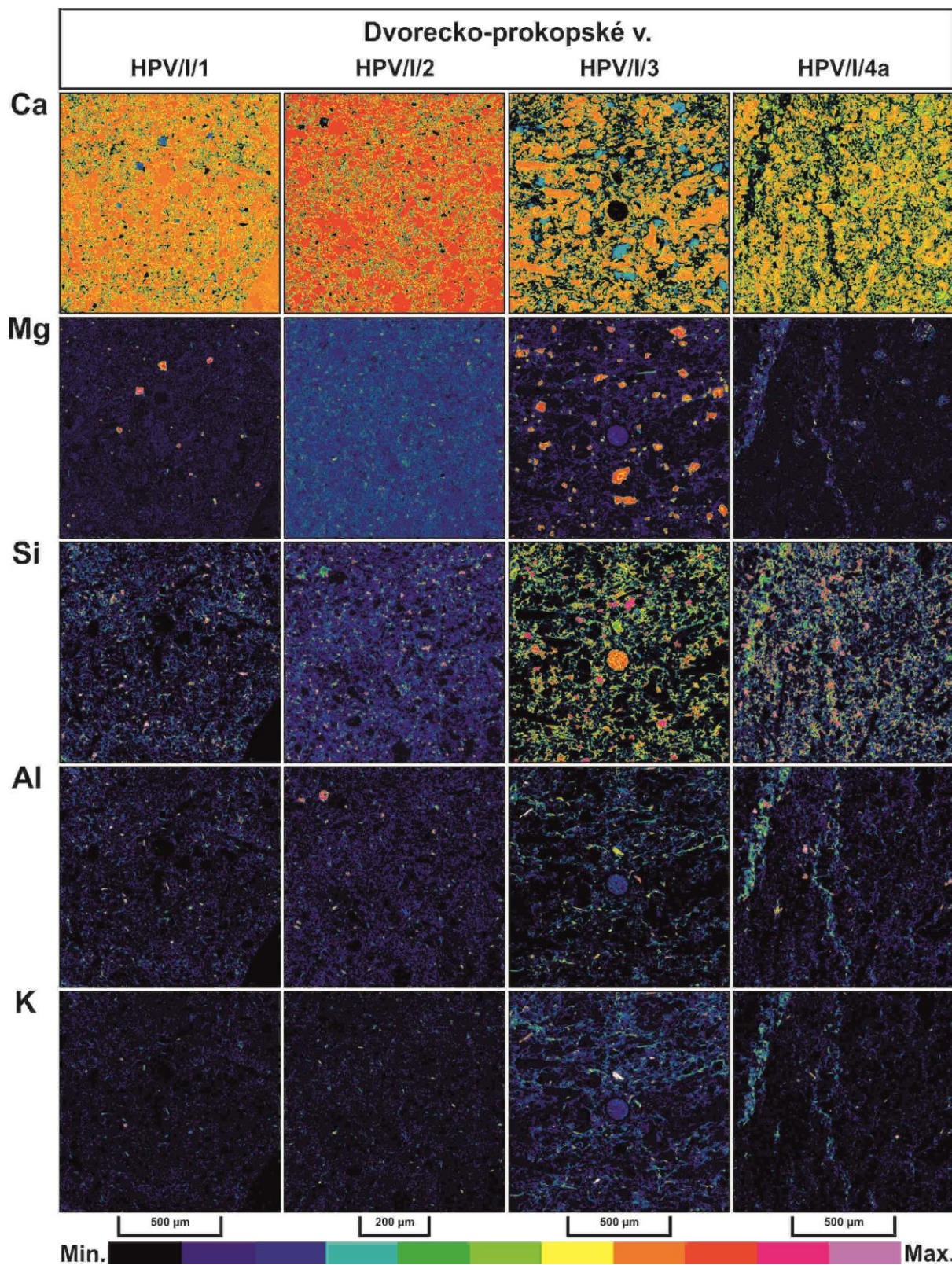
Všechny studované vzorky dvorecko-prokopských vápenců bylo možné petrograficky charakterizovat jako typické příklady biomikritických vápenců (Folk 1959, 1962), mudstone, s občasnými přechody do wackestone (Dunham 1962), resp. jako mikrit-biodetritické (bioklastické) vápence (Kukal 1985).

#### 5.1.7.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny

Chemické složení (Příloha IV) studovaných vzorků dvorecko-prokopských vápenců se vyznačovalo převahou  $\text{CaO}$  a  $\text{CO}_2$ , jež lze spolu s  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  označit za hlavní oxidy. Na rozmezí hlavních a vedlejších oxidů se u některých vzorků vyskytoval  $\text{MgO}$ . Ostatní analyzované prvky (resp. jejich oxidy) svou četností náleží mezi vedlejší až stopové chemické složky.

Z výsledků přepočtu chemických analýz na normativní minerály je zřejmé, že ve studovaných vzorcích dvorecko-prokopských vápenců převažuje kalcit (Tab. 5.7), který je jediným hlavním horninotvorným minerálem ve dvou vzorcích z historických lomů v Bránice (HPV/I/1 a HPV/I/2), v ostatních vzorcích k hlavním horninotvorným složkám patří ještě  $\text{SiO}_2$  fáze. Z vedlejších složek má zřetelné zastoupení zejména illit, kaolinit a dolomit, u části vzorků též K-živec (Příloha IV).





Obr. 5.21. Plošná distribuce vybraných prvků (Ca, Mg, Si, Al a K) ve vzorcích dvorecko-prokopských vápenců HPV/I/1, HPV/I/2, HPV/I/3 a HPV/I/4a stanovená pomocí kompozičního prvkového mapování SEM/EDS.

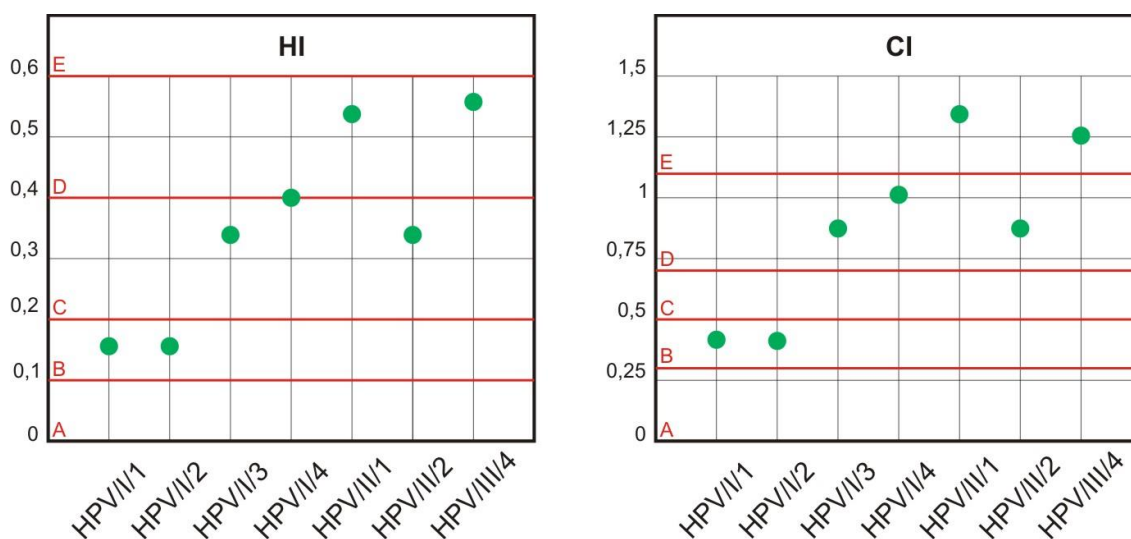
Ostatní složky (chlorit, albit, pyrit a Fe-oxihydroxidy) lze považovat za akcesorické. Přítomnost Na-živce (albitu), v některých vzorcích též chloritu, K-živce, pyritu a Fe-oxihydroxidů (hematitu) nebyla potvrzena odpovídajícími rozbory.

Tab. 5.7. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích dvorecko-prokopských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozbořem.

Vzorek	kalцит	dolomit	SiO <sub>2</sub> fáze	kaolinit	illit	chlorit	K-živec	Na-živec	pyrit	Fe-oxihydroxidy
HPV/I/1	87,69	1,16	5,32	1,09	3,29	<i>0,19</i>	<i>0,40</i>	<i>0,25</i>	<i>0,23</i>	0,02
HPV/I/2	86,97	1,17	5,45	1,23	3,53	<i>0,18</i>	<i>0,47</i>	<i>0,26</i>	<i>0,14</i>	0,03
HPV/I/3	81,43	1,85	10,08	1,09	3,22	<i>0,44</i>	0,66	0,32	<i>0,15</i>	<i>0,02</i>
HPV/I/4	79,45	1,17	12,36	1,12	3,55	<i>0,51</i>	<i>0,78</i>	<i>0,27</i>	<i>0,23</i>	0,01
HPV/II/1	71,69	1,68	14,57	2,23	4,17	0,84	2,90	<i>0,78</i>	0,28	0,05
HPV/II/2	79,73	1,64	10,39	1,89	3,65	0,42	1,14	<i>0,34</i>	0,19	0,04
HPV/III/4	68,46	2,78	12,67	4,21	6,24	1,34	2,41	<i>0,44</i>	0,33	0,05
Průměr	79,35	1,64	10,12	1,84	3,95	0,56	1,25	0,38	0,22	0,03

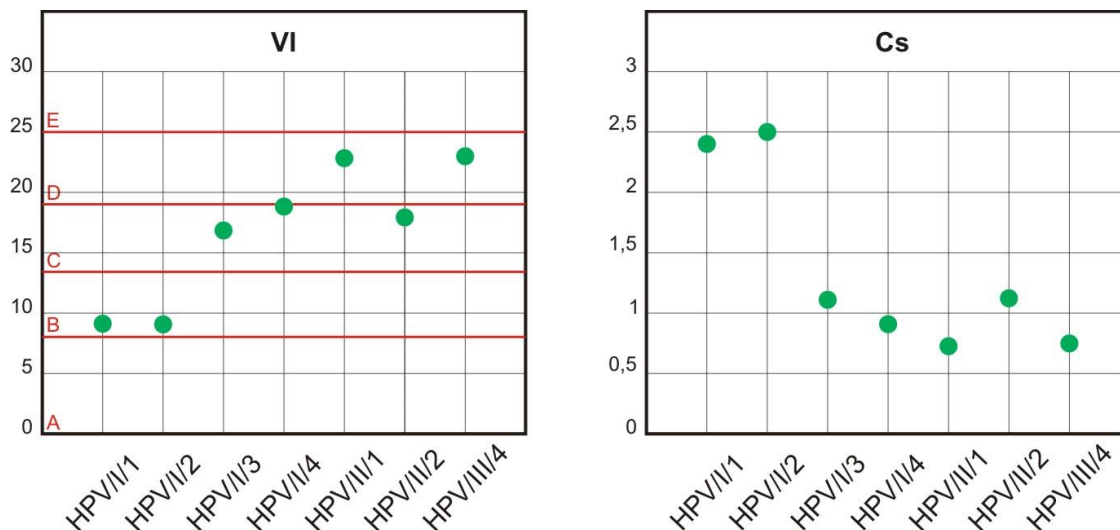
#### 5.1.7.4. Hydraulické vlastnosti surovin

Z výpočtů vápenických a cementářských indexů a modulů vyplynulo, že soubor studovaných dvorecko-prokopských vápenců obsahoval vápenické suroviny s širokým rozpětím hydraulických vlastností od slabě po velmi silně hydraulické (Obr. 5.22 a 5.23). Vzorky HPV/I/1 a HPV/I/2 bylo možné podle hydraulického (HI), cementačního (CI) i Vicatova indexu (VI) klasifikovat jako slabě hydraulické suroviny (Obr. 5.21). Středně hydraulických (podle HI a VI) až silně hydraulických (podle CI) vlastností nabývaly vzorky HPV/II/3, HPV/II/4 a HPV/II/2 (Obr. 5.22 a 5.23). Vzorky vápenců HPV/II/1 a HPV/III/4 měly silně hydraulické (podle HI a VI), resp. velmi silně hydraulické vlastnosti (podle CI) (Obr. 5.22 a 5.23). Podle hodnot modulu sycením vápnem ( $C_s$ ) měly vysoké zastoupení karbonátové složky svědčící o přítomnosti volného vápna vzorky HPV/I/1 a HPV/I/2 (Obr. 5.23). Nižších hodnot  $C_s$ , pohybujících se kolem hodnoty 1, nabývaly ostatní vzorky dvorecko-prokopských vápenců (Obr. 5.23 a Příloha IV).



Obr. 5.22. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI) a cementačního indexu (CI) pro jednotlivé vzorky dvorecko-prokopských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).



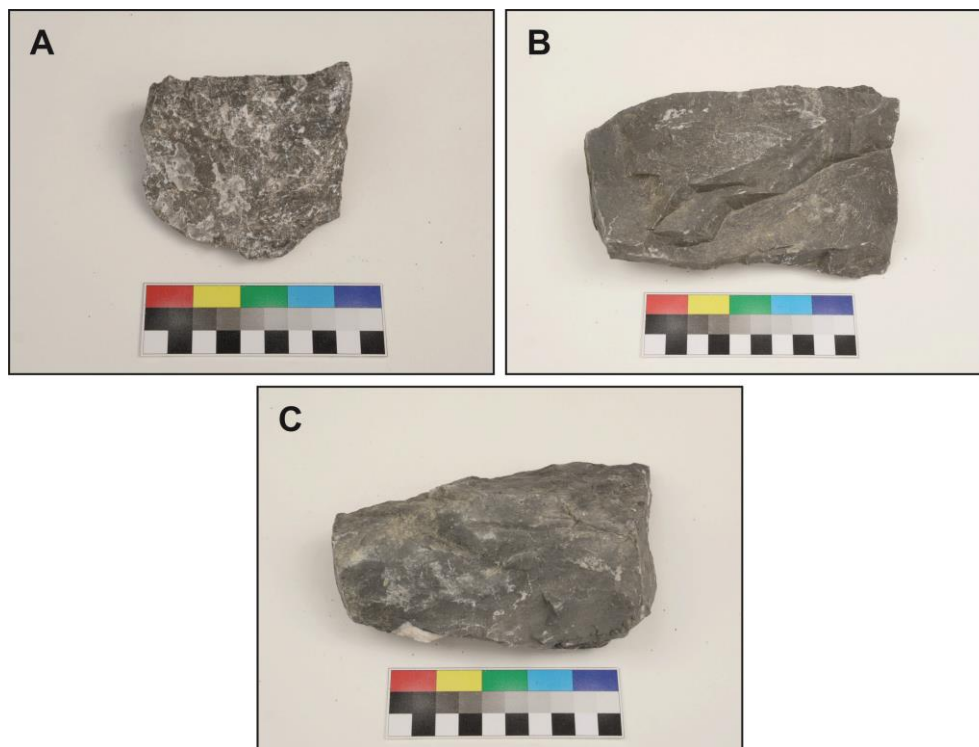


Obr. 5.23. Grafické znázornění hodnot Vicatova indexu (VI) a modulu sycení vápnem ( $C_s$ ) pro jednotlivé vzorky dvorecko-prokopských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

### 5.1.8. Zlíchovské vápence

#### 5.1.8.1. Makroskopický charakter

Studované vzorky zlíchovských vápenců byly makroskopicky velmi jemnozrnné kompaktní horniny, šedavé až tmavě šedé barvy (Obr. 5.24A–C). Karbonátovou hmotu bez větších klastů protínaly četné světlé až bělavé kalcitové žilky o mocnosti několika mm až cm. Přítomnost těchto struktur byla nejvíce patrná na vzorku HPV/VI/2, kde jejich mocnost dosahovala 2 cm. Časté byly též polohy tmavě šedivých až černých rohovců, zaznamenaných zejména ve vzorku HPV/VI/2 (Obr. 5.24C).



Obr. 5.24. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných zlíchovských vápenců. A. vzorek HPV/II/3; B. vzorek HPV/VI/1; C. vzorek HPV/VI/2.

### 5.1.8.2. Mineralogické složení suroviny

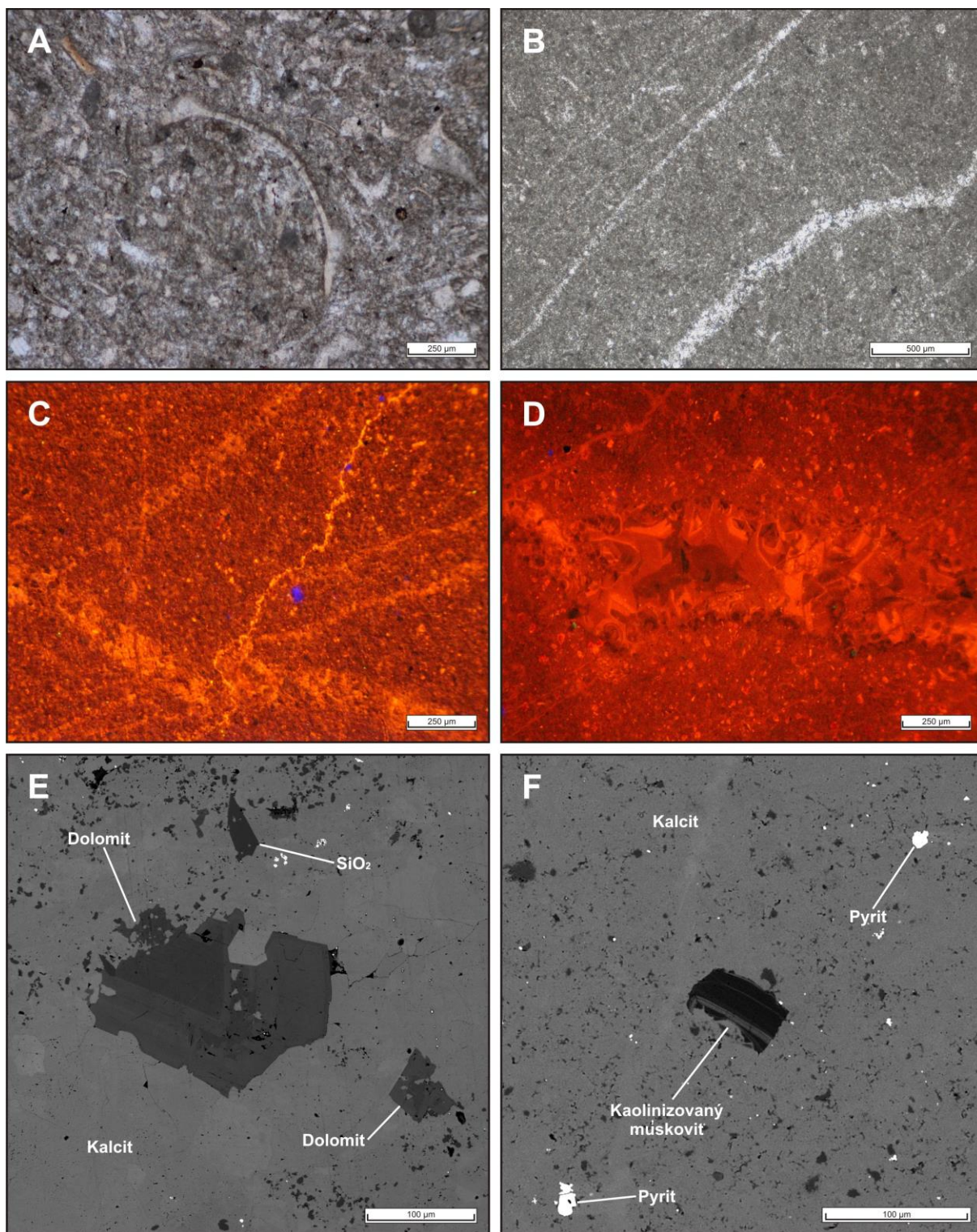
Základní hmotu studovaných zlíčovských vápenců tvořil převládající mikrokrytalický kalcit, místy doplněný hrubozrnnějším kalcitem, který přecházel do sparitických tmelů. Jemnozrnné mikritické partie s rovnoměrně rozptýlenou křemitou hmotou a jílovými minerály měly šedavou barvou. Menší část základní hmoty obsahovala hrubozrnný krystalický kalcit s velikostí zrn v rozmezí 50 až 200  $\mu\text{m}$ . Tyto partie bylo možné klasifikovat jako stejnozrnný sparit, který se vytvořil až sekundárně během diagenese mezi detritickými složkami. Při pozorování pomocí katodové luminescence měla jemnozrnná mikritická základní hmota tmavě oranžovou až červenou luminescenční barvu, která byla dána přítomností  $\text{Mn}^{2+}$  (Machel 2000). Oblasti s výskytem sparitického tmelu naopak dosahovaly světlejších odstínů oranžové luminescence.

Detritickou karbonátovou složky zastupovaly ve vzorcích zlíčovských vápenců různé reliktické bioklasty, mezi nimiž se objevovaly i průřezy zachovalými schránkami, mnohem častěji však byly zastíženy jen drobnější úlomky. Bioklasty byly v základní hmotě rozptýleny jednotlivě, případně vytvářely větší shluky. Největší zastoupení bioklastů bylo zjištěno ve vzorku HPV/II/3, v ostatních vzorcích byl jejich výskyt výrazně vzácnější. Pozorovány byly především schránky tentakulitů, fragmenty trilobitů (Obr. 5.25A) a pozůstatky jehlic hub. Původ dalších bioklastů nebylo možné blíže určit kvůli jejich výrazné fragmentaci. Bioklasty měly velmi slabou, šedavou až tmavě hnědou katodoluminescenční odezvu. Některé bioklasty neměly žádný druh luminescence, protože nedošlo k jejich rekrystalizaci během diagenese. V těchto bioklastech se tak zachoval původní obsah prvků s nízkým zastoupením  $\text{Mn}^{2+}$  (Machel 2000).

Dalším významným karbonátovým minerálem, zastoupeným především ve vzorcích HPV/VI/1 a HPV/IV/2, byl dolomit. Ten vytvářel v hornině celé polohy vzájemně promíšené se základní kalcitovou hmotou, nebo se vyskytoval ve formě velkých zonálních zrn (Obr. 5.25E). Velikost těchto zrn mnohdy přesahovala 0,5 mm. Vznik těchto partií lze přičítat dolomitizaci, která proběhla během pozdějších diagenetických pochodů. Pomocí katodové luminescence bylo možné rozlišit partie s převahou kalcitové a dolomitové složky. Dolomit měl tmavě červenou až hnědavou luminescenci. Naopak výrazně světlejší luminescenci měly kalcitické polohy s převahou sekundárních sparitických tmelů (Obr. 5.25D).

Z nekarbonátových složek byly ve studovaných vzorcích zlíčovských vápenců identifikovány křemen a další formy  $\text{SiO}_2$ . Ty se vyskytovaly ve formě rohovcových čoček, menších zrn či shluků (Obr. 5.25E), často tvořily výplň přítomných bioklastů. Vzácněji byly přítomny jako jemně rozptýlená příměs v kalcitové základné hmotě. Velikost shluků  $\text{SiO}_2$  či křemenných klastů se pohybovala od 100 do 400  $\mu\text{m}$ . Mnohem menší zastoupení měla zrna draselného živce, dosahující velikosti maximálně 50  $\mu\text{m}$ . Ta byla dobře identifikovatelná při pozorování pomocí katodové luminescence, kdy se vyznačovala výrazně modrou katodoluminescenční odezvou (Obr. 5.25C). Podobně výrazný byl i zelenožlutě lumineskující apatit, jehož zrna měla často velmi rozrušený povrch a nerovné okraje. Fylosilikáty (klastické slídy a autigenní jílové minerály) bylo možné identifikovat především pomocí skenovací elektronové mikroskopie a práškové RTG difrakce nerozpustného zbytku. Z klastických slíd byla pozorována větší zrna muskovitu, který však byl z větší míry přeměněn na kaolinit (Obr. 5.25F). Z jílových minerálů byl čtenější illit, vyskytující se buď izolovaně, nebo v podobě menších shluků rovnoměrně rozptýlených v základní hmotě.

Z akcesorických minerálů byla pro zlíčovské vápence typická přítomnost drobných zrněk pyritu, jejichž velikost zřídka přesahovala 50  $\mu\text{m}$ . Další akcesorickou příměsí, zjištěnou v těchto vzorcích, byla drobná zrna  $\text{TiO}_2$  (rutil/anatas), nahodile rozptýlená v základní hmotě.



Obr. 5.25. Mikroskopický charakter studovaných zlíčovských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F). A. Fragment trilobita a dalších bioklastů v hrubozrnější partii základní hmoty (vzorek HPV/II/3); B. Kalcitové žilky protínající základní hmotu zlíčovských vápenců (vzorek HPV/II/3); C. Modře luminiskující zrno draselného živce mezi kalcitovými žilkami protínajícími základní hmotu (vzorek HPV/II/3); D. Poloha zlíčovského vápence tvořená kalcitem (světlá červená luminiscence) a dolomitem (tmavě červená až červeno-hnědá luminiscence) (vzorek HPV/II/3); E. Zrna dolomitů a  $\text{SiO}_2$  (křemene) obklopené kalcitovou základní hmotou (vzorek HPV/II/2); F. Kaolinizovaný muskovit a zrna pyritu v kalcitové základní hmotě (vzorek HPV/II/2).

Ve zlíčovských vápencích se vyskytovaly hojné sekundární kalcitové žilky (Obr. 5.25B), vyplňující drobné křehké poruchy. Jejich mocnost dosahovala 50–200  $\mu\text{m}$  (ojediněle až 500  $\mu\text{m}$ ). Ve výbrusech bylo zaznamenáno několik generací žilek.

Nejvyšší zastoupení nerozpustného zbytku ze všech studovaných zlíčovských vápenců vykazoval vzorek HPV/VI/2. Obsah nekarbonátových složek zjištěný loužením vzorku v HCl dosahoval 13,75 hm. %, při loužení v  $\text{CH}_3\text{COOH}$  13,80 hm. % (Příloha III). Nejnižší zastoupení nerozpustného zbytku bylo zjištěno ve vzorku HPV/II/3, a to 7,33 hm. % při loužení s HCl, resp. 7,15 hm. % při použití  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Příloha III).

Studované vzorky zlíčovských vápenců HPV/VI/1 a HPV/IV/2 bylo možné podle zjištěných petrografických charakteristik označit jako biosparitické vápence (s použitím klasifikace dle Folka 1959, 1962), případně jako grainstone až packstone (Dunham 1962), resp. jako sparit-biodetritické (bioklastické) vápence (Kukal 1985). Vzorek HPV/II/3 byl příkladem biomikritického vápence (Folk 1959, 1962), resp. wackestone (Dunham 1962) či mikrit-biodetritického (bioklastického) vápence (Kukal 1985).

#### 5.1.8.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny

Chemické složení (Příloha IV) studovaných vzorků zlíčovských vápenců se vyznačovalo převahou CaO a  $\text{CO}_2$ , jež lze spolu s  $\text{SiO}_2$  označit za hlavní oxidy. Na rozmezí hlavních a vedlejších oxidů se u některých vzorků vyskytoval MgO. Ostatní analyzované prvky (resp. jejich oxidy) svou četností náleží mezi vedlejší až stopové chemické složky.

Z výsledků přepočtu chemických analýz na normativní minerály je zřejmé, že ve studovaných vzorcích zlíčovských vápenců převažuje kalcit (Tab. 5.8, Příloha IV), který je jediným hlavním horninotvorným minerálem. Z vedlejších složek byly nejhojnější  $\text{SiO}_2$  fáze, zřetelné zastoupení má též illit, kaolinit a dolomit. Ostatní složky (chlorit, živce, pyrit a Fe-oxihydroxidy) lze považovat za akcesorické. Přítomnost Na-živce (albitu) a Fe-oxihydroxidů (hematitu), v některých vzorcích též K-živce a pyritu, nebyla potvrzena odpovídajícími rozbory.

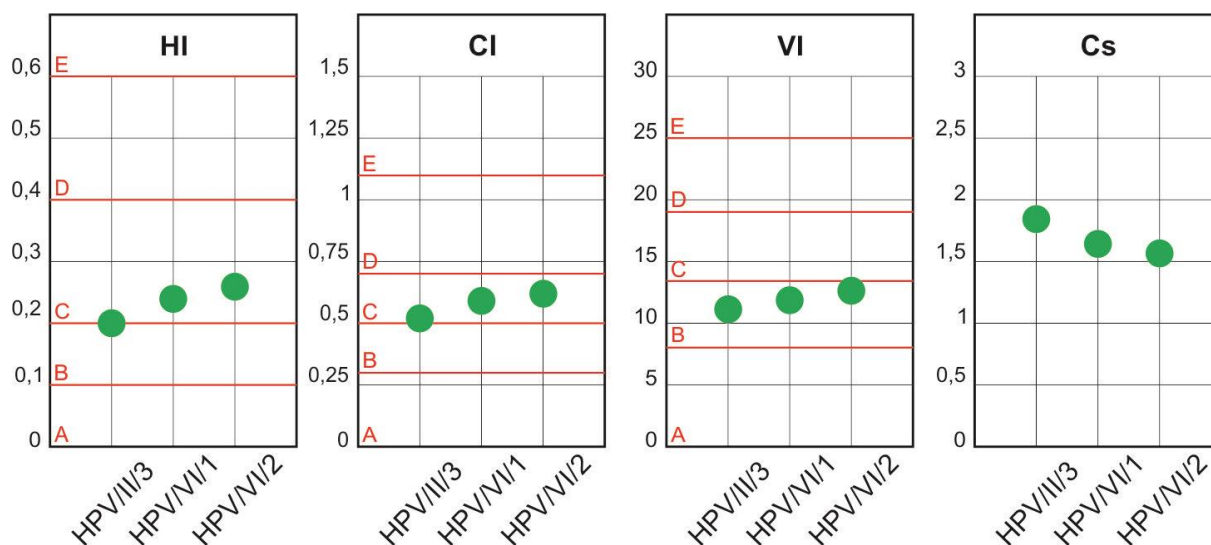
Tab. 5.8. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích zlíčovských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozborem.

Vzorek	kalcit	dolomit	$\text{SiO}_2$ fáze	kaolinit	illit	chlorit	K-živce	Na-živce	pyrit	Fe-oxihydroxidy
HPV/II/3	88,52	2,43	5,62	0,75	1,54	0,02	<i>0,46</i>	<i>0,15</i>	<i>0,30</i>	<i>0,02</i>
HPV/VI/1	85,05	1,23	9,54	1,05	1,54	0,05	0,23	<i>0,08</i>	0,45	<i>0,09</i>
HPV/VI/2	84,50	1,14	9,36	1,26	1,82	0,04	0,63	<i>0,16</i>	0,71	<i>0,12</i>
Průměr	86,02	1,60	8,17	1,02	1,63	0,03	0,44	<i>0,13</i>	0,49	<i>0,07</i>

#### 5.1.8.4. Hydraulické vlastnosti surovin

Vypočtené vápenické a cementářské moduly naznačují, že studované vzorky zlíčovských vápenců lze hodnotit jako karbonátové horniny se středními hydraulickými vlastnostmi, a to podle hydraulického (HI) či cementačního (CI) indexu (Obr. 5.26). Při aplikaci Vicatova indexu (VI) však patří ke slabě hydraulickým surovinám (Obr. 5.26). Spíše slabší hydraulický charakter studovaných zlíčovských vápenců potvrzuje vysoký podíl karbonátové složky, jejichž přispěním nabývá modul sycení vápnem ( $C_s$ ) hodnot vyšších než 1, což svědčí o přítomnosti volného vápna ve vypáleném produktu (viz Obr. 5.26, Příloha IV a též kapitola o složení a vlastnostech vypálených materiálů).





Obr. 5.26. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu sycení vápnem ( $C_s$ ) studovaných vzorků zlíčovských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

### 5.1.9. Uherčický krystalický vápenec

#### 5.1.9.1. Makroskopický charakter

Vzorek uherčického krystalického vápence byl výrazně páskovaný, světle šedý, místy až namodralý (Obr. 5.27A). Mocnost jednotlivých poloh (páskování) se pohybovala od 3 do 5 cm. Vzácně byly patrné drobné čocky obsahující tmavou grafitickou příměs.

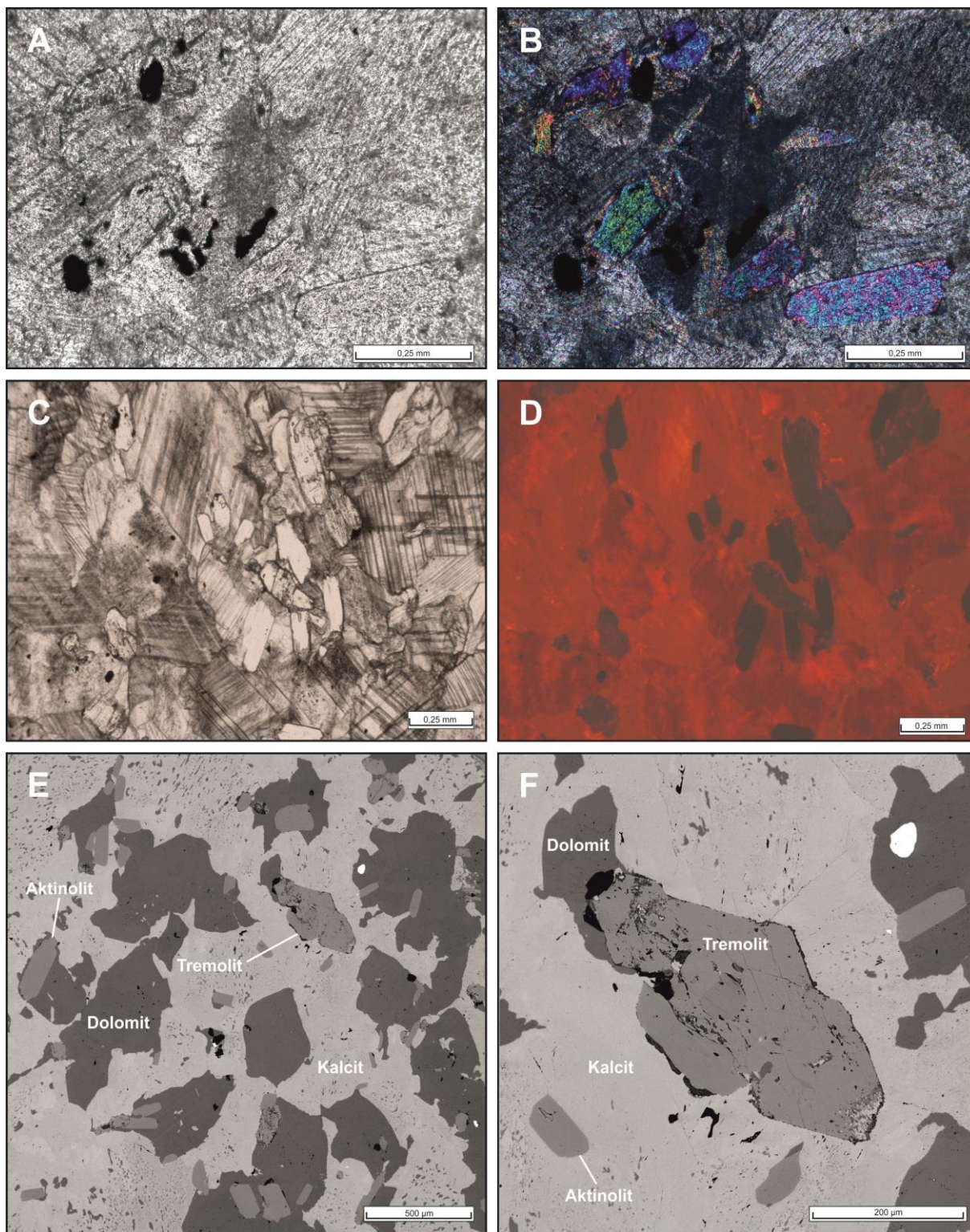


Obr. 5.27. Snímek dokumentující makroskopický vzhled studovaného uherčického vápence. A. vzorek HV/X/1.

#### 5.1.9.2. Mineralogické složení suroviny

Při mikroskopickém pozorování převládaly výrazné, xenomorfně omezené granoblasty kalcitu (Obr. 5.28A,C). Měly čirou, místy lehce našedlou barvu a dobře patrnou štěpnost. Jejich velikost se obvykle pohybovala od 100 do 800  $\mu\text{m}$ . V jednotlivých zrnech byly často zaznamenány drobné trhliny a uzavřeniny. Na větších blastech byl dobře patrný pleochroismus a místy i slabé prostorové usměrnění. Při použití katodové luminiscence se zrna kalcitu vyznačovala jasně oranžovou až červenooranžovou barvou (Obr. 5.28D). Pomocí skenovací elektronové mikroskopie (Obr. 5.28E) a katodové luminiscence (Obr. 5.28D) byly identifikovány partie s vyšším zastoupením dolomitu. Ten se při v katodové luminiscenci vyznačoval červenou až tmavě červenou luminiscenční odezvou.





Obr. 5.28. Mikroskopický charakter studovaného uherčického vápence dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F). A. Zrna kalcitu, aktinolitů a tremolitu (pozorováno v procházejícím světle) (vzorek HV/X/1); B. Zrna kalcitu, aktinolitů a tremolitu (pozorováno ve zkřížených nikolech) (vzorek HV/X/1); C. Zrna kalcitu, aktinolitů a tremolitu (pozorováno v procházejícím světle) (vzorek HV/X/1); D. Dolomitizovaná poloha uherčického vápence se zrny silikátových minerálů (vzorek HV/X/1); E. Výskyt zrn dolomitu, tremolitu a aktinolitů v převažující kalcitové hmotě (vzorek HV/X/1); F. Detail velkého zrna tremolitu (vzorek HV/X/1).

Z dalších minerálů byla ve výbrusu uherčického krystalického vápence nalezena zrna tremolitu (Obr. 5.28A–F). Tento minerál, patřící do skupiny klinoamfibolů, měl při pozorování v procházejícím světle (stejně jako okolní kalcitové blasty) čirou až našedlou barvu (Obr. 5.28A,C). Na povrchu jeho zrn byly četné poruchy (praskliny), místy i drobné uzavřeniny (Obr. 5.28F). V porovnání s kalcitovými zrny však měl vyšší reliéf, automorfní omezení a při pozorování ve zkřížených nikolech výrazné interferenční barvy (Obr. 5.28B). Podobné vlastnosti měl i další přítomný nekarbonátový minerál ze skupiny klinoamfibolů – aktinolit. Od tremolitu se odlišoval kompaktnějšími zrny bez prasklin a uzavřenin (Obr. 5.28E). Stejně jako tremolit měl i aktinolit při pozorování ve zkřížených nikolech výrazné interferenční barvy (Obr. 5.28B). Velikost zrn aktinolitu i tremolitu se shodně pohybovala v rozmezí od 50 do 800  $\mu\text{m}$ . Místy bylo možné na okrajích pozorovaných zrn rozlišit tmavé zóny bohaté na organickou hmotu a grafit. Při použití katodové luminiscence měla zrna obou silikátů tmavé, lehce naříaovělé až hnědavé zbarvení (Obr. 5.28D).

Loužením vzorku uherčického vápence (v HCl a CH<sub>3</sub>COOH) bylo získáno 32,81 hm. %, resp., 33,31 hm. % nerozpustného zbytku (Příloha III). Pomocí práškového RTG difrakčního rozboru byla v nerozpustném zbytku potvrzena přítomnost křemene, diopsidu, biotitu, mastku a chloritu (Příloha III). Rozborem difrakčních dat bylo následně zjištěno semi-kvantitativní zastoupení jednotlivých minerálů (Tab. 5.9), přičemž obsah karbonátové složky (převažujícího kalcitu a minoritního dolomitu) byl roven odlouženému množství materiálu v kyselinách. Použití algoritmů určených pro výpočet normativního složení sedimentárních hornin (MINLITH či SEDMIN) nebylo pro tento typ suroviny (krystalický vápencec) vhodné.

Tab. 5.9. Semi-kvantitativní mineralogické složení vzorků uherčického vápence (HV/X/1) (hodnoty v hm. %), stanovené na základě množství odložené karbonátové složky (v HCl a OC – CH<sub>3</sub>COOH) a rozboru nerozpustného zbytku pomocí práškové RTG difrakce.

Odloužená karbonátová složka	křemen	aktinolit	tremolit	tiopsid	biotit	mastek	chlorit	
HCl	67,19	2,30	9,51	2,95	3,61	6,56	6,24	1,64
OC	66,69	2,33	9,66	3,00	3,66	6,66	6,33	1,67

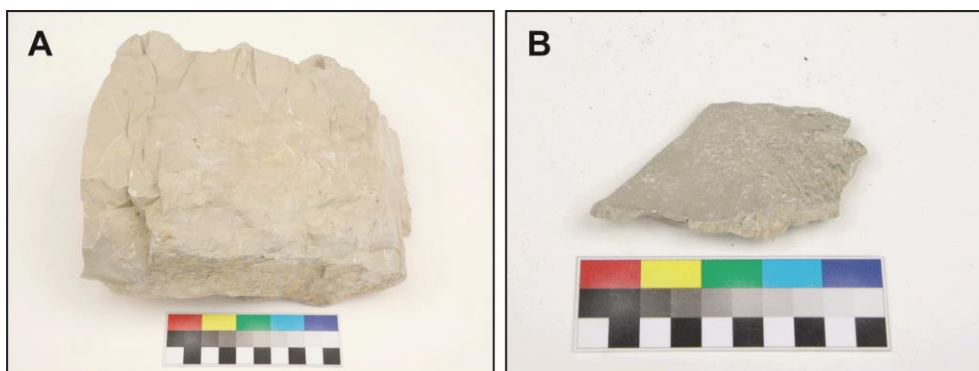
### 5.1.9.3. Hydraulické vlastnosti surovin

Podle vypočtených indexů HI, CI a VI nevykazoval studovaný vzorek uherčického krystalického vápence žádný stupeň hydraulických vlastností (Příloha IV). Velmi vysoká hodnota C<sub>S</sub> (3,86) svědčila o přítomnosti velkého množství volného vápna ve vypálené surovině (viz Příloha IV a též kapitola o složení a vlastnostech vypálených materiálů). Studovaný vzorek uherčického krystalického vápence tak představoval surovinu vhodnou k výrobě nehydraulických vzdušných pojiv.

### 5.1.10. Kurovické vápence

#### 5.1.10.1. Makroskopický charakter

Studované kurovické vápence byly vrstevnaté, velmi jemnozrné karbonátové horniny. Zbarvení vzorku HV/XI/1 bylo bělavé až světle béžové, mírně nažloutlé (Obr. 5.29A). Vzorek HV/XI/2 byl hrubozrnější, béžový až světle šedivý (Obr. 5.29B). Místy byly na povrchu obou surovin patrné tmavé relikt bioklastů a bělavé až šedavě zbarvené povlaky tvořené jílovými minerály.



Obr. 5.29. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných kurovických vápenců. A. vzorek HV/XI/1; B. vzorek HV/XI/2.

#### 5.1.10.2. Mineralogické složení suroviny

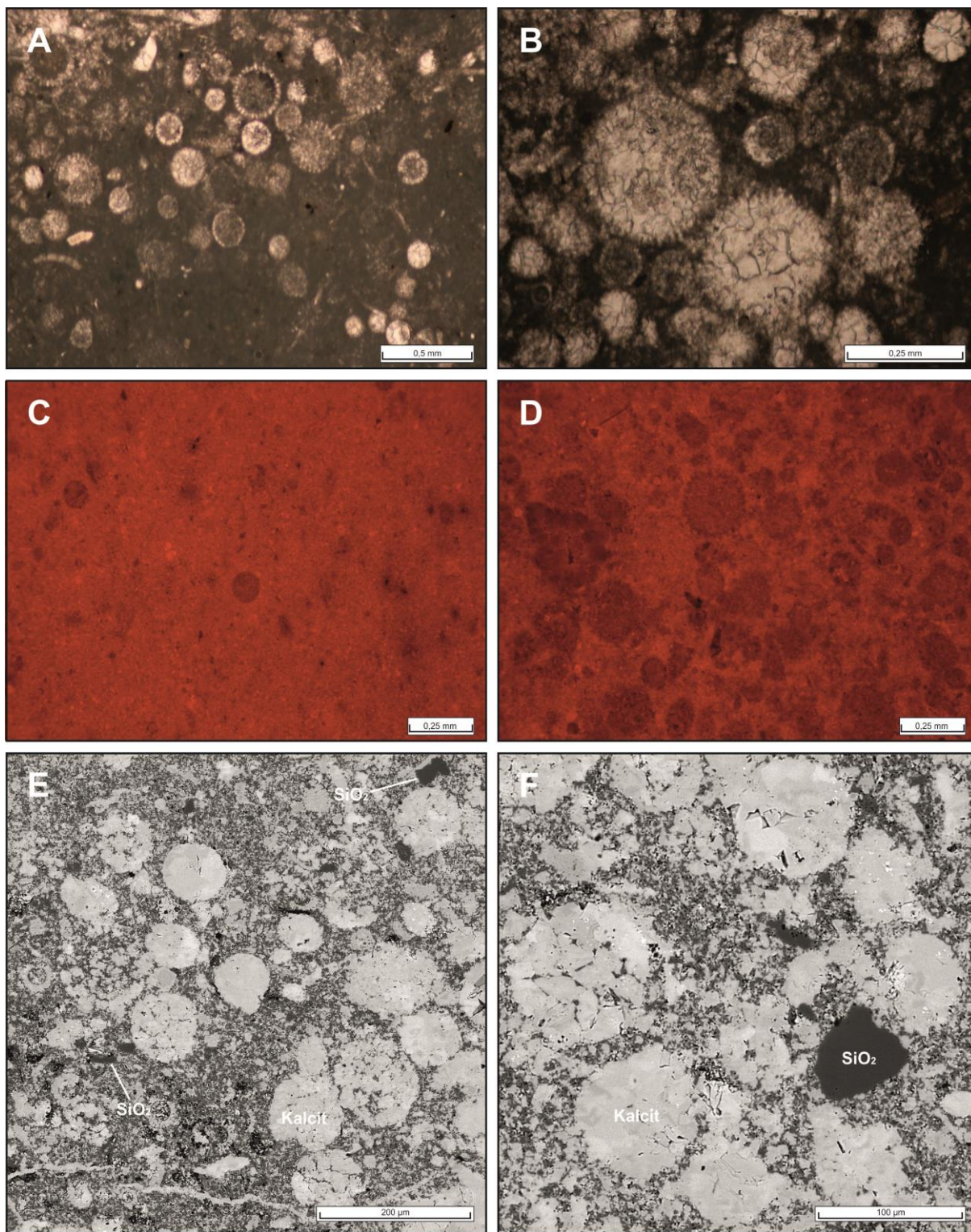
Část základní hmoty obou studovaných vzorků tvořil mikritický kalcit; při mikroskopickém pozorování charakteristický svojí šedou až tmavě šedou barvu, místy nahnědlých odstínů (Obr. 5.30A,B). Při katodové luminiscenci měl červenou až tmavě oranžovou luminiscenční odezvu (Obr. 5.30C,D). Detritický materiál tvořily v kurovických vápencích bioklasty a jejich úlomky. Jednalo se o relikty mřížovců (Obr. 5.30A–F), méně pak hlavonožců (amonitů) a plžů. Jejich velikost se pohybovala nejčastěji od 200 do 800  $\mu\text{m}$ . Tyto bioklasty obsahovaly čirý kalcit, u některých z nich byla pozorována výplň ze sekundárních diagenetických tmelů. Ty se mnohdy vyskytovaly i volně rozptýlené v mikritickém materiálu. Výraznou diagenetickou složkou byly kalcitové žilky protínající základní hmotu (Obr. 5.30E). Vznikly v místech křehkého porušení a byly vyplněny jemnozrnným krystalickým kalcitem. Jejich mocnost nepřesahovala 500  $\mu\text{m}$ . Všechny typy sekundárních kalcitových tmelů vykazovaly jasně oranžovou luminiscenční odezvu.

Kromě jemnozrnného mikritu obsahovala základní hmota i rozptýlený jemnozrnný křemitý materiál (chalcedon) s příměsí jílových minerálů (převážně illitem a kaolinitem). Místy bylo možné pozorovat i větší zrna klastického křemene (Obr. 5.30F). Na povrchu některých bioklastů a křemenných zrn byly patrné povlaky z vysrážených Fe-oxihydroxidů (Příloha III).

Nerozpustný zbytek byl ve vzorku HV/XI/1 obsažen 24,18 hm. % (po loužení v HCl), resp. 24,54 hm. % po loužení v  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Příloha III). Zastoupení nerozpustných příměsí ve vzorku HV/XI/2 bylo vyšší, a to 32,84 hm. %, resp. 34,14 hm. % (Příloha III).

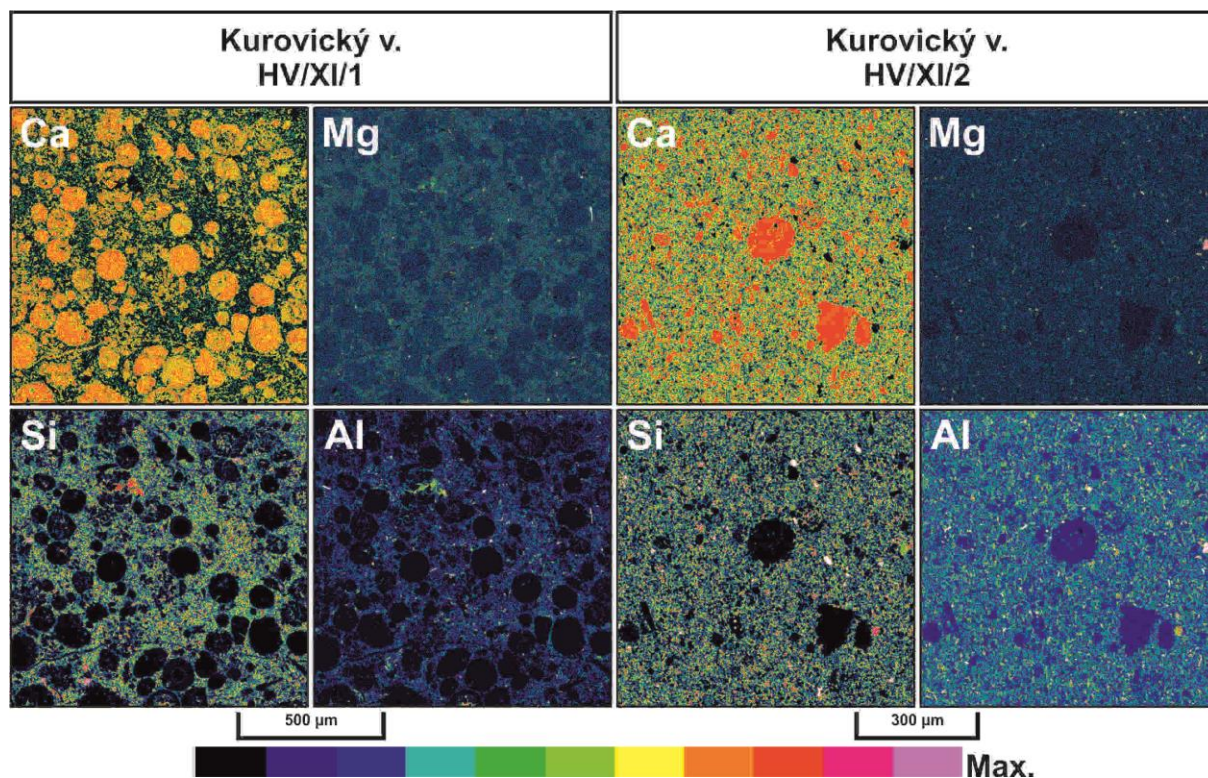
U obou studovaných kurovických vápenců (vzorky HV/XI/1 a HV/XI/2) bylo provedeno semi-kvantitativní kompoziční prvkové mapování. Nejhojněji zastoupeným prvkem byl v obou vzorcích vápník (Ca), který se vyskytoval především jako základní stavební složka kalcitových schránek mřížovců (Obr. 5.31 a Příloha II). V menších koncentracích byl součástí jemnozrnné mikritické základní hmoty (Obr. 5.31 a Příloha II). Druhý nejhojněji zastoupený prvek byl křemík (Si), který převažoval jako součást  $\text{SiO}_2$ , křemene a dalších minerálů (především fylosilikátů). Obvykle vytvářel jemně vtroušenou příměs jemnozrnného mikritu. Výrazně méně, převážně jako velmi jemnozrnná součást základní hmoty či akcesorických minerálů, byla zaznamenána přítomnost hliníku (Al), hořčíku (Obr. 5.31 a Příloha II), železa (Fe) a draslíku (K) (Příloha II).





Obr. 5.30. Mikroskopický charakter studovaných kurovických vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F). A. Průřezy schránkami mřížovců v základní mikritické hmotě (vzorek HV/XI/1); B. Detail průřezu schránkami mřížovců (vzorek HV/XI/1); C. Schránka mřížovce v jemnozrné mikritické základní hmotě (vzorek HV/XI/1); D. Detail schránek mřížovců (vzorek HV/XI/1); E. Průřezy schránkami mřížovců s vtroušeným  $\text{SiO}_2$  v základní hmotě (vzorek HV/XI/1); F. Detail kalcitových schránek mřížovců a velkého zrna klastického křemene (vzorek HV/XI/1).





Obr. 5.31. Distribuce prvků (Ca, Mg, Si a Al) ve vzorcích kurovických vápenců HV/XI/1 a HV/XI/2.

Oba vzorky studovaných kurovických vápenců bylo možné podle pozorovaných petrografických vlastností označit jako biomikritické vápence (Folk 1959, 1962), mudstone (Dunham 1962), resp. jako mikrit-biodetritické (bioklastické) vápence (Kukal 1985).

### 5.1.10.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny

Chemické složení (Příloha IV) studovaných vzorků kurovických vápenců se vyznačovalo převahou CaO, CO<sub>2</sub> a SiO<sub>2</sub>, jež lze spolu s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> označit za hlavní oxidy. Na rozmezí hlavních a vedlejších oxidů se u jednoho vzorku vyskytoval Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ostatní analyzované prvky (resp. jejich oxidy) svou četností náleží mezi vedlejší až stopové chemické složky.

Z výsledků přepočtu chemických analýz na normativní minerály je zřejmé, že ve studovaných vzorcích kurovických vápenců převažuje kalcit (Tab. 5.10, Příloha IV), který lze spolu s SiO<sub>2</sub> fázemi označit za hlavní horninotvorné minerály. Z vedlejších složek byly nejhojnější illit a kaolinit. Ostatní složky (dolomit, chlorit, živce, pyrit a Fe-oxihydroxidy) lze považovat za akcesorické. Přítomnost živců a pyritu, v jednom ze vzorků též Fe-oxihydroxidů (hematitu), nebyla potvrzena odpovídajícími rozbory.

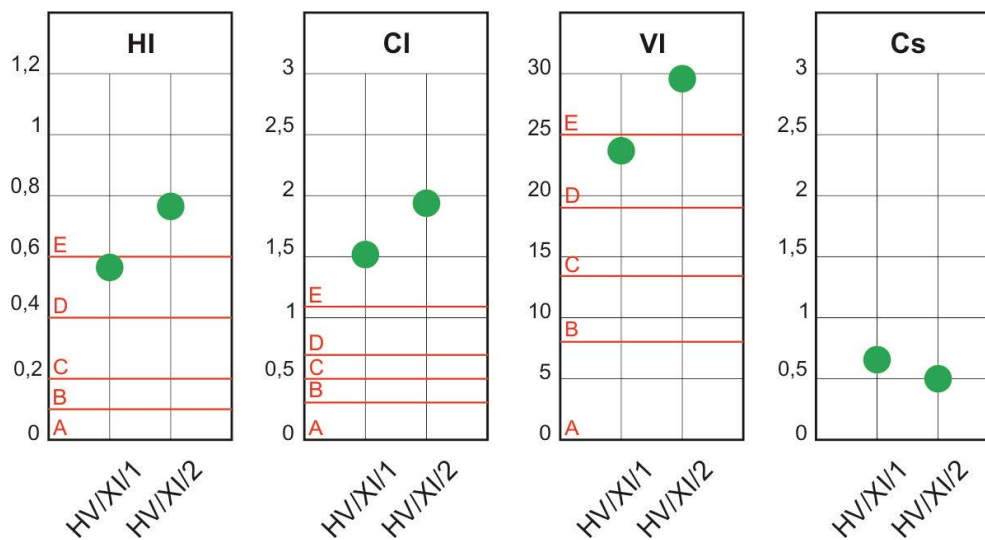
Tab. 5.10. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích kurovických vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozborem.

Vzorek	kalcit	dolomit	SiO <sub>2</sub> fáze	kaolinit	illit	chlorit	K-živce	Na-živce	pyrit	Fe-oxihydroxidy
HV/XI/1	75,38	0,23	15,95	2,35	4,67	0,05	<i>0,14</i>	<i>0,09</i>	<i>0,05</i>	<i>0,65</i>
HV/XI/2	65,69	0,35	18,05	3,56	9,15	0,03	<i>0,13</i>	<i>0,10</i>	<i>0,04</i>	<i>1,25</i>
Průměr	70,54	0,29	17,00	2,96	6,91	0,04	<i>0,14</i>	<i>0,09</i>	<i>0,05</i>	<i>0,95</i>



#### 5.1.10.4. Hydraulické vlastnosti surovin

Silné až velmi silně hydraulické vlastnosti obou studovaných vzorků kurovických vápenců (Obr. 5.32) souvisí se zjištěným mineralogickým i chemickým složením. Podle HI a VI byl vzorek HV/XI/1 silně hydraulický, podle CI až velmi silně hydraulický typ vápence (Obr. 5.32). Vzorek HV/XI/2 pak podle všech ukazatelů vykazoval velmi silně hydraulické vlastnosti (Obr. 5.32). Podle  $C_s$  by ani v jednom ze studovaných vzorků nemělo být přítomno volné vápno (viz Obr. 5.32, Příloha IV a též kapitola o složení a vlastnostech vypálených materiálů).



Obr. 5.32. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu sycení vápnem ( $C_s$ ) ve studovaných vzorcích kurovických vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).

#### 5.1.11. Úpohlavské vápence

##### 5.1.11.1. Makroskopický charakter

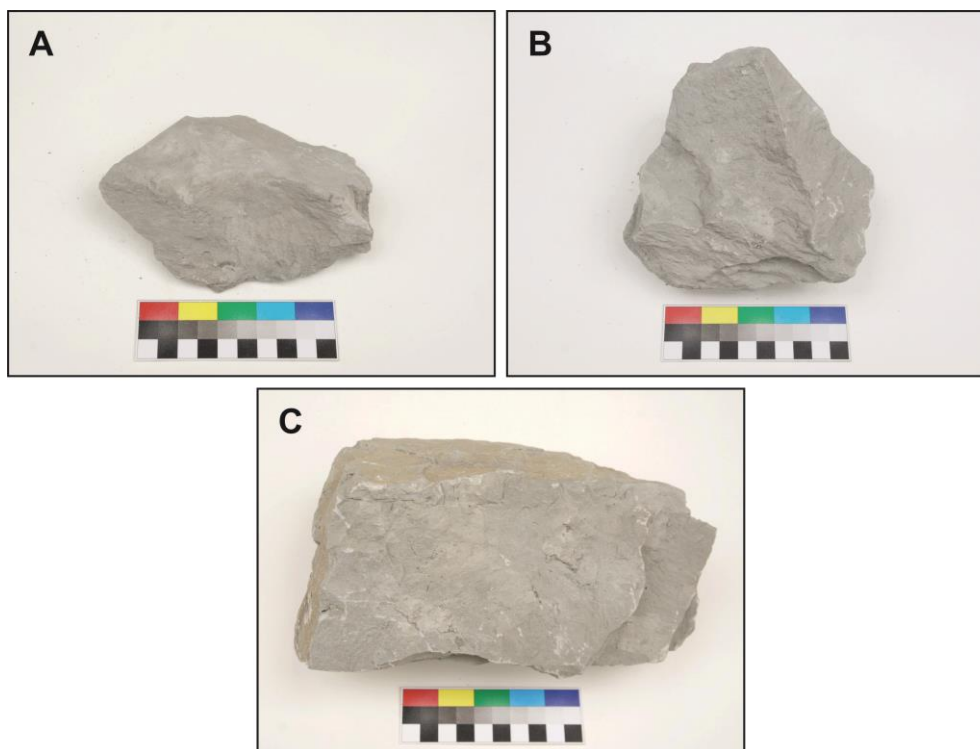
Z odebraných vzorků vápenců na ložisku Úpohlavy byly jako HV/XII/1 označeny jemnozrné vzorky ze svrchní vrstvy tzv. cementářských vápenců šedavých barev (Obr. 5.33A). Jako HV/XII/2 byl označen hrubozrnější materiál ze spodní vrstvy tzv. cementářských vápenců s mírně světlejší barvou (Obr. 5.33B). Poslední ze studovaných vzorků (HV/XII/3) byl odebrán z nejsvrchnější vrstvy, která se dříve využívala na výrobu přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu. Jednalo se o jemnozrný světle šedý vápence (Obr. 5.33C). Vzácně byly na studovaných vzorcích makroskopicky patrné relikty šedavě zbarvených bioklastů.

##### 5.1.11.2. Mineralogické složení suroviny

Základní hmotu všech studovaných vzorků úpohlavských vápenců tvořil velmi jemnozrný, šedivý až mírně nahnědlý mikritický materiál (Obr. 5.34A,B). Při využití katodové luminiscence se vyznačoval sytě oranžovou až načervenalou barvou (Obr. 5.34C,D). Tmavé odstíny luminiscence souvisely se značnou příměsí jílových minerálů rozptýlených v mikritickém materiálu. Kromě jílových minerálů (převážně illitu, méně pak i kaolinitu) byl v základní hmotě bohatě zastoupen vtroušený křemen a další formy  $SiO_2$  (Obr. 5.34E,F).

Detritické složky úpohlavských vápenců představovaly převážně bioklasty a jejich úlomky. Nejvyšší zastoupení měly relikty dírkonošců (Obr. 5.34A–C,E,F). Méně často se vyskytovaly pozůstatky hlavonožců, plžů, ježovek a jehlic hub. Některé bioklasty byly vyplněny diagenetickým sparitickým

tmelem (Obr. 5.34B). Místy byly zastíženy nečetné žilky vyplněné sekundárně vysráženým krystalickým kalcitem. Tyto sparitické tmely a kalcitem bohaté schránky dírkonošců se při použití katodové luminiscence vyznačovaly jasně oranžovou barvou (Obr. 5.34C,D). Pomocí této metody byly zaznamenány i další detritické složky, konkrétně výrazně modře luminiskující zrna draselných živců. Pomocí práškového RTG difrakčního rozboru byla zjištěna přítomnost pyritu, apatitu a Fe-oxidů (hematitu) (Příloha III).



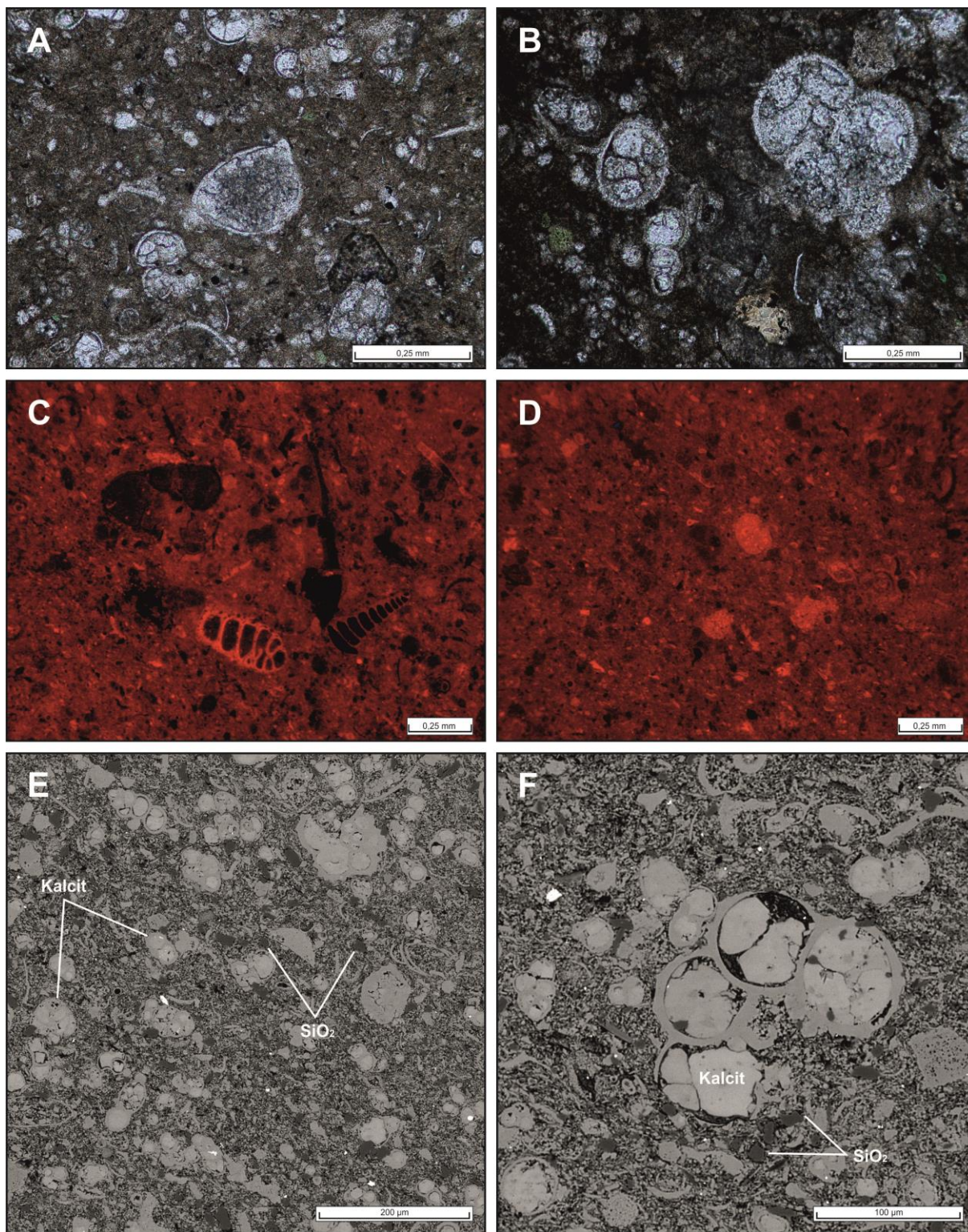
Obr. 5.33. Snímky dokumentující makroskopický vzhled studovaných úpohlavských vápenců. A. vzorek HV/XII/1; B. vzorek HV/XII/2; C. vzorek HV/XII/3.

Detritické složky úpohlavských vápenců představovaly převážně bioklasty a jejich úlomky. Nejvyšší zastoupení měly relikty dírkonošců (Obr. 5.34A–C,E,F). Méně často se vyskytovaly pozůstatky hlavonožců, plžů, ježovek a jehlic hub. Některé bioklasty byly vyplněny diagenetickým sparitickým tmelem (Obr. 5.34B). Místy byly zastíženy nečetné žilky vyplněné sekundárně vysráženým krystalickým kalcitem. Tyto sparitické tmely a kalcitem bohaté schránky dírkonošců se při použití katodové luminiscence vyznačovaly jasně oranžovou barvou (Obr. 5.34C,D). Pomocí této metody byly zaznamenány i další detritické složky, konkrétně výrazně modře luminiskující zrna draselných živců. Pomocí práškového RTG difrakčního rozboru byla zjištěna přítomnost pyritu, apatitu a Fe-oxidů (hematitu) (Příloha III).

Nejvyšší zastoupení nerozpustného materiálu obsahoval vzorek HV/XII/1, a to 25,51 hm. % (při použití HCl) a 26,66 hm. % (při loužení v CH<sub>3</sub>COOH) (Příloha III). Nejnižší podíl nerozpustného zbytku byl naopak zjištěn u vzorku HV/XII/3, a to 20,00 hm. % (HCl), resp. 20,72 hm. % (CH<sub>3</sub>COOH) (Příloha III).

Vápence z úpohlavského lomu bylo možné podle pozorovaných petrografických vlastností klasifikovat jako biomikritické vápence (Folk 1959, 1962), jako mudstone (Dunham 1962), resp. jako mikrit-biodetritické (bioklastické) vápence (Kukal 1985).





Obr. 5.34. Mikroskopický charakter studovaných úpohlavských vápenců dle pozorování pomocí optického mikroskopu (A, B), katodové luminiscence (C, D) a SEM/EDS (E, F). A. Relikty schránek dírkonošců a dalších bioklastů v mikritické základní hmotě (vzorek HV/XII/2); B. Detail dírkonošců vyplněných kalcitovým tmelem (vzorek HV/XII/1); C. Relikty schránek dírkonošců v mikritické základní hmotě (vzorek HV/XII/2); D. Relikty kalcitových bioklastů v mikritické základní hmotě (vzorek HV/XII/2); E. Relikty kalcitových bioklastů v základní hmotě bohaté na SiO<sub>2</sub> a jílové minerály (vzorek HV/XII/1); F. Detail kalcitických schránek dírkonošců vyplněných druhotným sparitickým kalcitem (vzorek HV/VIII/1).

### 5.1.11.3. Chemické a normativní fázové složení suroviny

Chemické složení (Příloha IV) studovaných vzorků úpohlavských vápenců se vyznačovalo převahou CaO, CO<sub>2</sub>, jež lze spolu s SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> označit za hlavní oxidy. Na rozmezí hlavních a vedlejších oxidů se vyskytoval Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ostatní analyzované prvky (resp. jejich oxidy) svou četností náleží mezi vedlejší až stopové chemické složky.

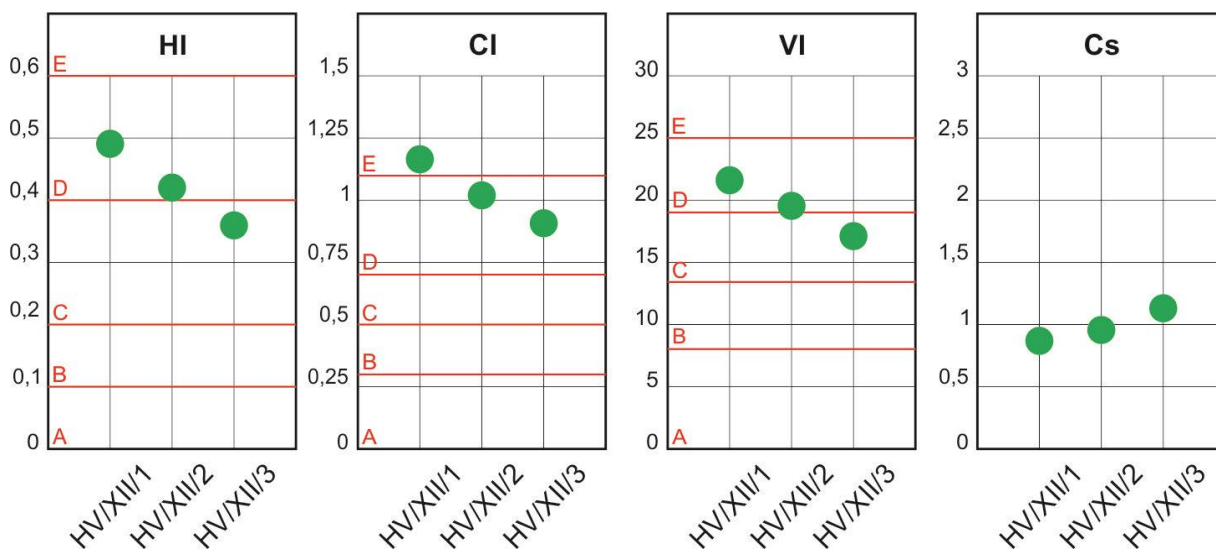
Z výsledků přepočtu chemických analýz na normativní minerály je zřejmé, že ve studovaných vzorcích úpohlavských vápenců převažuje kalcit (Tab. 5.11 a Příloha IV), který lze spolu s SiO<sub>2</sub> fázemi a illitem označit za hlavní horninotvorné minerály. Z vedlejších složek byly nejhojnější kaolinit a K-živce. Ostatní složky (dolomit, chlorit, albit a Fe-oxihydroxidy) lze považovat za akcesorické. Přítomnost Na-živce (albitu) a Fe-oxihydroxidů (hematitu) nebyla potvrzena odpovídajícími rozbory.

Tab. 5.11. Obsah vybraných normativních minerálů ve studovaných vzorcích úpohlavských vápenců vypočtený podle algoritmu MINLITH (hodnoty v hm. %). Kurzívou jsou vyznačeny normativní fáze, jejichž přítomnost nebyla potvrzena mikroskopickými metodami nebo RTG difrakčním rozborem.

Vzorek	kalcit	dolomit	SiO <sub>2</sub> fáze	kaolinit	illit	chlorit	K-živce	Na-živce	pyrit	Fe-oxihydroxidy
HV/XII/1	62,50	1,01	13,35	3,72	12,54	0,31	2,98	<i>0,16</i>	0,35	<i>0,74</i>
HV/XII/2	66,39	0,95	12,64	3,65	10,25	0,25	2,55	<i>0,21</i>	0,45	<i>0,85</i>
HV/XII/3	69,81	0,84	10,86	3,59	10,02	0,24	2,33	<i>0,14</i>	0,36	<i>0,81</i>
Průměr	66,23	0,93	12,28	3,65	10,94	0,27	2,62	<i>0,17</i>	0,39	<i>0,80</i>

### 5.1.11.4. Hydraulické vlastnosti surovin

Převážně silně hydraulický charakter (s přesahem do středně i velmi silně hydraulických oblastí, Obr. 5.35) úpohlavských vápenců souvisí s jejich mineralogickým i chemickým složením. Vzorek HV/XII/1 byl podle HI a VI silně, podle CI dokonce velmi silně hydraulickou surovinou (Obr. 5.35). Materiál HV/XII/2 vykazoval podle všech vypočtených indexů (HI, CI a VI) silně hydraulické vlastnosti, vzorek HV/XII/3 měl podle HI a VI středně, podle CI silně hydraulický charakter (Obr. 5.35). Hodnota C<sub>s</sub> se pro jednotlivé vzorky pohybovala v rozmezí 0,84–1,11 (viz Obr. 5.35, Příloha IV a též kapitola o složení a vlastnostech vypálených materiálů).



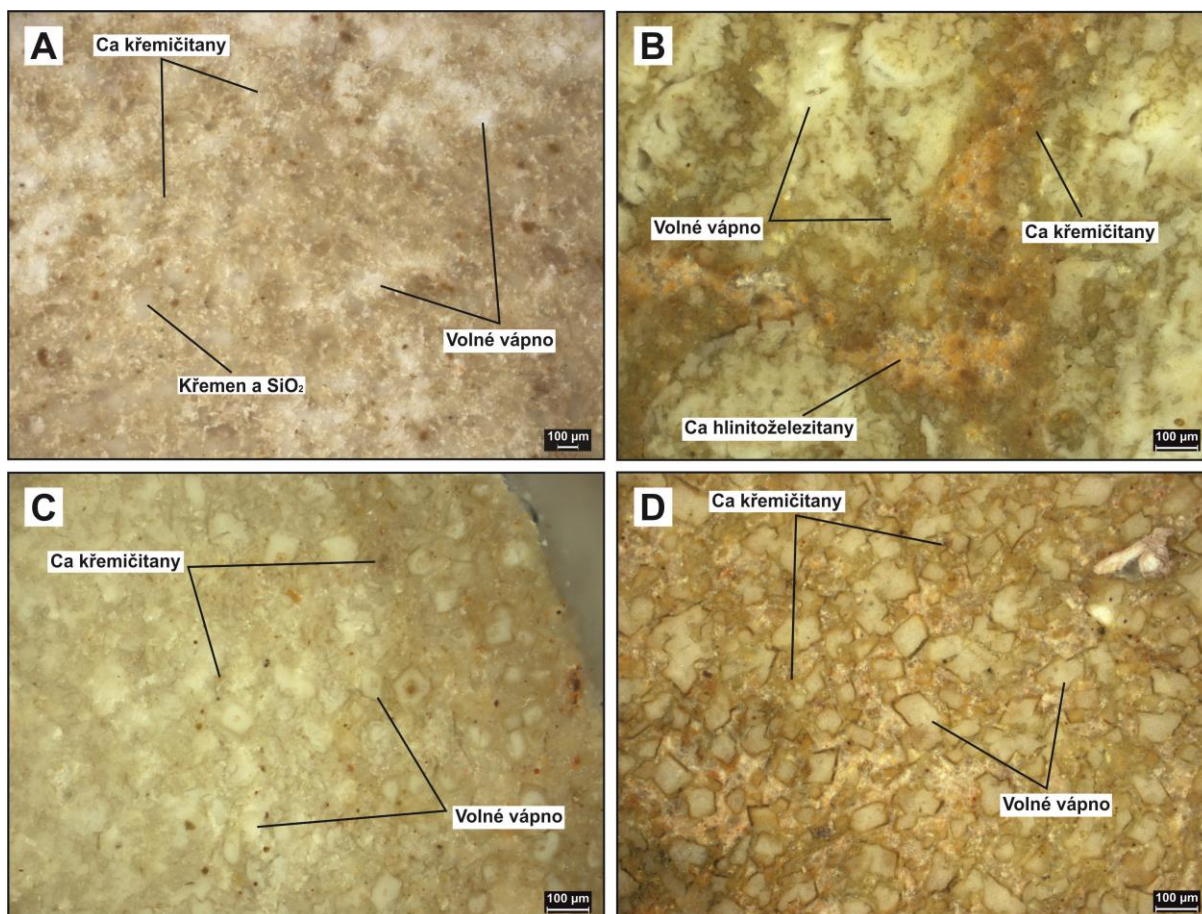
Obr. 5.35. Grafické znázornění hodnot hydraulického indexu (HI), cementačního indexu (CI), Vicatova indexu (VI) a modulu syčení vápnem (C<sub>s</sub>) studovaných vzorků úpohlavských vápenců s vyznačeným rozsahem (pro HI, CI a VI) odpovídajícím vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým vápenickým surovinám (E).



## 5.2. Fázové složení a vlastnosti vypáleného materiálu

### 5.2.1. Volné vápno a portlandit

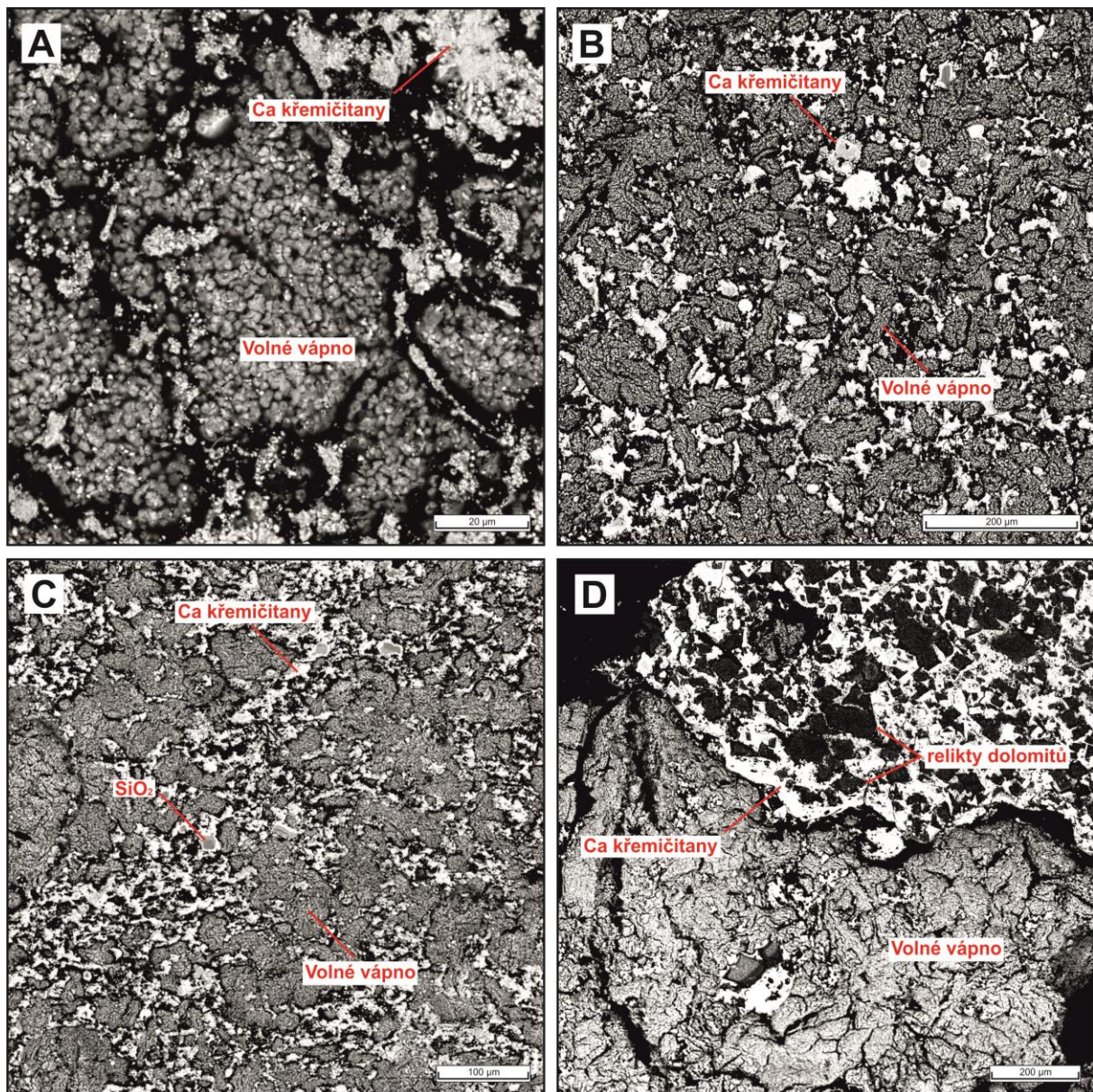
Volné vápno (oxid vápenatý – CaO) tvořilo jednu z hlavních složek vypálených vápenických surovin. Vzniklo tepelným rozkladem kalcitu, z něž se při výpalu uvolnil oxid uhličitý (CO<sub>2</sub>). Při mikroskopickém pozorování mělo volné vápno bělavou (Obr. 5.36A) až světle béžovou barvu (Obr. 5.36B). Na kontaktu s dalšími, chemicky odlišnými fázemi (Ca křemičitany či hlinitokřemičitany) bylo narůžovělé, žlutavé, hnědavé až oranžové. Místy se volné vápno zachovalo ve vzorcích vypáleného materiálu v původním tvaru klencových zrn kalcitu (Obr. 5.36C,D).



Obr. 5.36. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu zkoumaného pomocí optické mikroskopie nábrusů. A. Bělavé polohy volného vápna, šedavých vápenatých křemičitanů a relictů křemene a SiO<sub>2</sub> (vzorek HPV/I/3 – dvorecko-prokopský v., výpal 1200°C, 6h); B. Zóna tvořená volným vápnem lemovaná vápenatými křemičitany a vápenatými hlinitokřemičitany (vzorek HPV/VI/5 – radotínský v., výpal 1200°C, 6h); C. a D. Volné vápno zachované ve tvaru původních klencových krystalů s okolními vápenatými křemičitany (C. vzorek HPV/VI/1 – zlíchovský v., výpal 1200°C, 6h); D. vzorek HPV/VII/1 – kopanínský v., výpal 1200°C, 6h), (vše Foto J. Příkrylová).

Vzhledem k velikosti jednotlivých zrn (nepřesahující 5 µm) vypáleného produktu se pro podrobnější studium více uplatnila skenovací elektronová mikroskopie. Při tomto způsobu pozorování vynikl výrazně pórovitý charakter vypáleného produktu s četným výskytem drobných poruch (trhlin a prasklin) (Obr. 5.37A–D). Často vytvářelo drobné „červíkovité“ útvary (Obr. 5.37A).

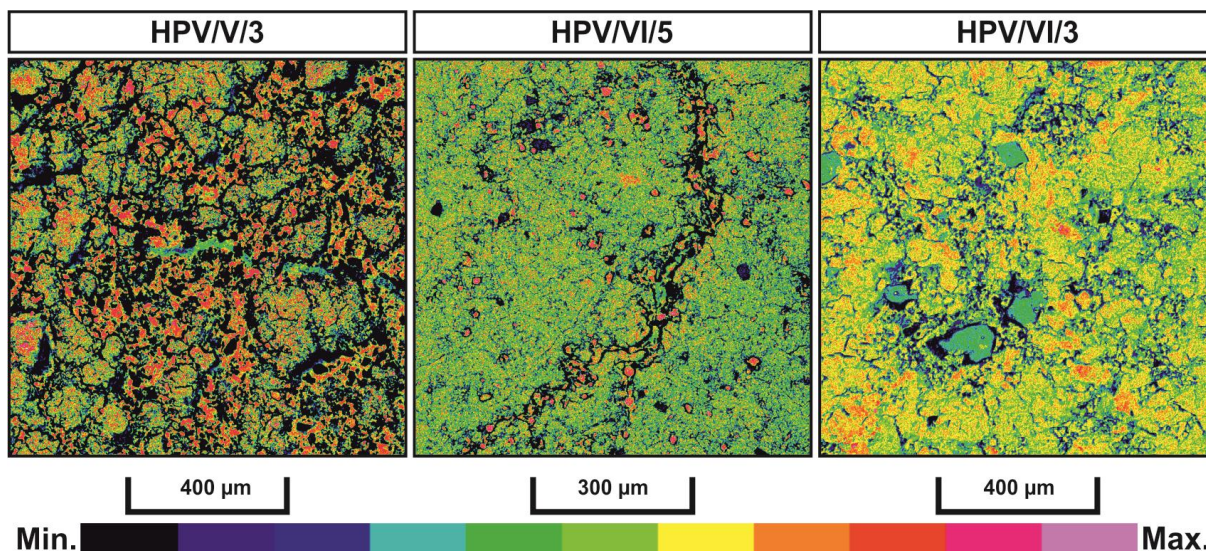




Obr. 5.37. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu zkoumaných pomocí SEM/EDS. A. Detail povrchu volného vápna a okolních vápenatých křemičitanů (vzorek HPV/I/3 – dvorecko-prokopský v., výpal 1200°C, 6h); B. Lemy vápenatých křemičitanů kolem základní hmoty složené z převážujícího volného vápna a portlanditu (vzorek HPVVII/1 – kopaninský v., výpal 1200°C, 6h); C. Vápenaté křemičitaný a reliktý SiO<sub>2</sub> kolem základní hmoty z volného vápna, resp. portlanditu (vzorek HPV/I/4 – dvorecko-prokopský v., výpal 1200°C, 6h); D. Zóna bohatá na vápenaté křemičitaný a pseudomorfózami po dolomitu, tvořící ostrou hranici se základní hmotou z volného vápna, resp. portlanditu (vzorek HPV/VI/6 – kotýský v., výpal 1200°C, 6h).

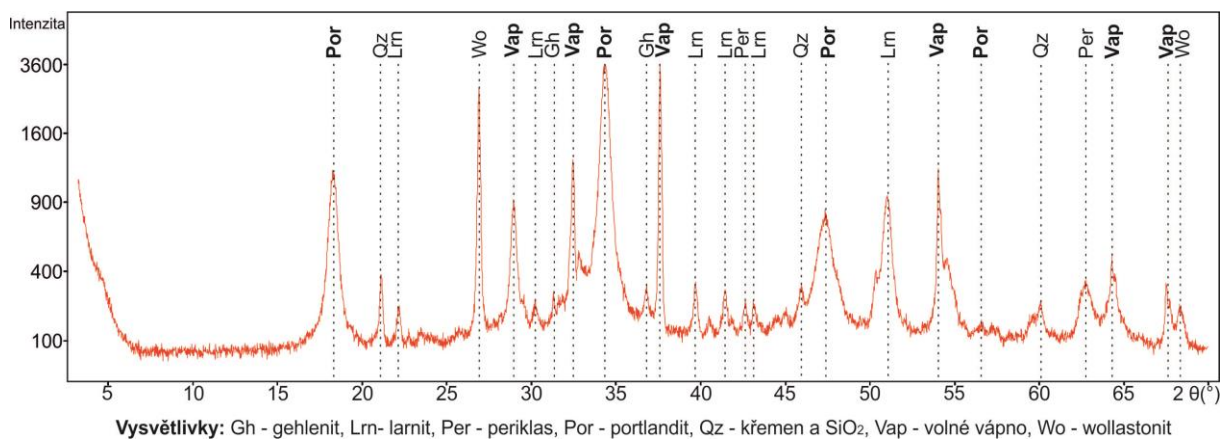
Jak dokumentují snímky ze semi-kvantitativního prvkového mapování, značná část vápníku (Ca) byla ve vzorcích vypáleného materiálu koncentrována právě v základní hmotě tvořené volným vápnem, méně pak i v nově vzniklých vápenatých křemičitanech (larnitu) a dalších fázích (Obr. 5.38 a Příloha VI). Místy byly v základní hmotě vypálených vzorků zaznamenány i hořečnaté, křemičité, železité či draselné příměsi (Příloha VI).





Obr. 5.38. Distribuce vápníku (Ca) ve vzorcích vypáleného materiálu přídolského (vzorek HPV/V/3), radotínského (vzorek HPV/VI/5) a řeporyjského vápence (vzorek HPV/VI/3).

Přítomnost volného vápna byla potvrzena práškovým RTG difrakčním rozbohem ve vzorcích pálených za všech teplot, tedy od 900°C (resp. 850°C) až po 1200°C, po dobu 3, 6 i 12 hodin. Nejvyšší intenzity dosahovaly difrakce volného vápna obvykle v teplotním rozmezí od 1000°C do 1100°C (Obr. 5.39 a Příloha V), kdy již došlo ke kompletní dekarbonataci přítomného kalcitu, ale teprve docházelo k nastartování a průběhu reakcí, které vedly k tvorbě vápenatých křemičitanů a dalších novotvořených fází (Příloha V). Doba výpalu se na četnosti detekovaných záznamů volného vápna výrazněji neprojevovala. Difrakční maxima volného vápna o nejvyšší intenzitě byla identifikována na pozicích 37,36° 2θ, 54,58° 2θ a 32,20° 2θ (Obr. 5.39 a Příloha V).



Obr. 5.39. Záznam z práškové RTG difrakce vzorku zlíčovského vápence (HPV/VI/1) vypáleného při teplotě 1100°C po dobu 6 hodin s vyznačenými hlavními difrakčními maximy a zvýrazněnými difrakčními maximy volného vápna (Vap) a portlanditu (Por).

Nejvyšší četnost výskytu však mělo v materiálech, které před výpalem obsahovaly vysoký podíl kalcitu, tedy v kopaninských (HPV/VII/1 a HPV/VIII/1), dvorecko-prokopských (HPV/I/1 a HPV/I/2), zlíčovských (HPV/VI/1 a HPV/VI/2) a v kotýském vápenci (HPV/II/4).

Přirozenou a velmi rychle probíhající hydratací silně reaktivního volného vápna vznikala jeho hydratovaná forma portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Tato fáze byla ve vzorcích vypáleného materiálu identifikována pouze pomocí práškového RTG difrakčního rozboru. Z těchto záznamů ale bylo patrné,

že nikdy nedošlo k hydrataci veškerého přítomného volného vápna, ve vzorcích se současně vyskytovala jak difrakční maxima odpovídající portlanditu, tak i volnému vápnu (Příloha V).

Nejvýraznější difrakční maxima portlanditu byla zaznamenána ve vzorcích pálených v teplotním intervalu od 1000°C do 1100°C (Příloha V). Za těchto teplot pravděpodobně vznikalo nejreaktivnější volné vápno, které během dalšího zpracování vypáleného materiálu snadno a rychle hydratovalo. Difrakční maxima portlanditu o nejvyšší intenzitě byla zjištěna na pozici 34,09° 2θ, 18,09° 2θ a 47,12° 2θ (Obr. 5.39 a Příloha V).

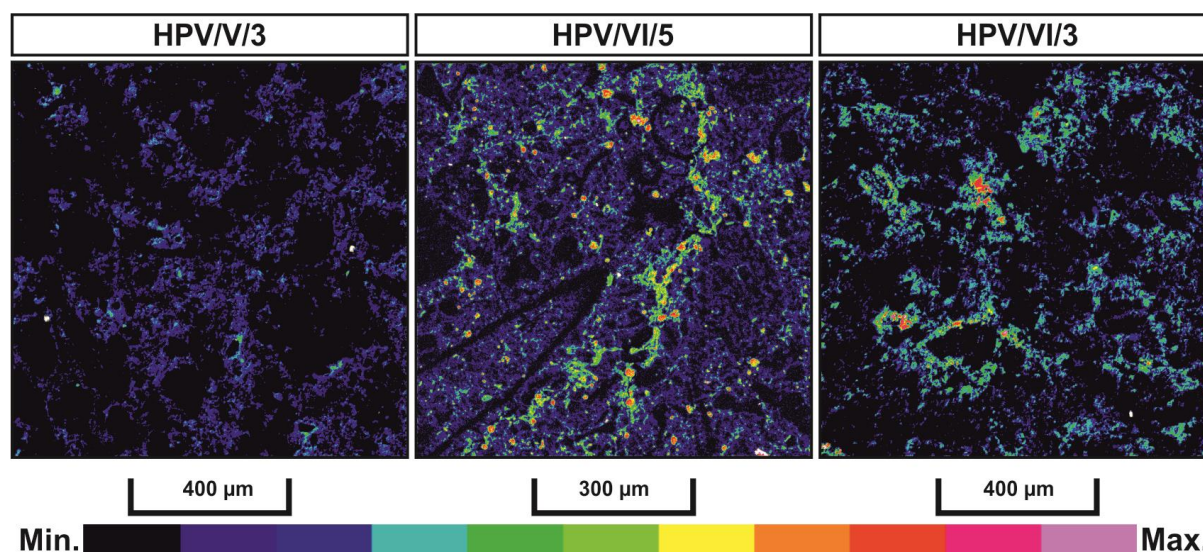
Podobně jako v případě výskytu volného vápna, byly i difrakční záznamy portlanditu nejčastěji zaznamenány ve vzorcích, které před výpalem obsahovaly vyšší podíl kalcitu, tedy v kopaninských vápencích (HPV/VII/1 a HPV/VIII/1), v méně hydraulických typech dvorecko-prokopských vápenců (HPV/I/1 a HPV/I/2), zlíčovských v. (HPV/VI/1 a HPV/VI/2) a v kotýském vápenci (HPV/II/4).

### 5.2.2. Larnit a wollastonit

Pro hydraulické vlastnosti přírodního hydraulického vápna nebo přírodního cementu je zásadní přítomnost vápenatých křemičitanů, z nichž převažuje larnit (belit), ( $C_2S - Ca_2SiO_4$ ). Další častý vápenatý křemičitan wollastonit ( $CS - CaSiO_3$ ) je pouze vedlejší či přechodnou, málo reaktivní fází. Tyto vápenaté křemičitany vznikají jako důsledek reakcí vápenatých a křemičitých složek, nejčastěji na kontaktu základní hmoty bohaté na CaO a materiálem s hojnou přítomností  $SiO_2$  (křemennými zrny a amorfni  $SiO_2$  hmotou).

Vápenaté křemičitany byly ve všech pozorovaných vzorcích kompaktní, bez přítomnosti trhlin či prasklin. Jejich barva byla obvykle šedivá (Obr. 5.36A,C), místy béžová až hnědavá (Obr. 5.36B,D). Často lemovaly shluky základní hmoty (Obr. 5.36A,B, 5.37A,B), relikty původních izolovaných zrn kalcitu (Obr. 5.36C,D) nebo dolomitu (Obr. 5.37D), případně přecházely do dalších novotvořených minerálních fází, např. vápenatých hlinitoželezitanů (Obr. 5.36B).

Larnit i wollastonit obsahovaly CaO a  $SiO_2$  v poměru blízcím se 2:1, resp. 1:1 (viz chemické složení fází vypáleného materiálu, Příloha IV). Vysokou koncentraci křemíku (Si) v místech s výskytem těchto fází dokumentují snímky ze semi-kvantitativního prvkového mapování (Obr. 5.40 a Příloha VI). Kromě křemíku byla v těchto vápenatých křemičitanech místy zaznamenána i částečná příměs hliníku, železa nebo draslíku (Příloha VI).

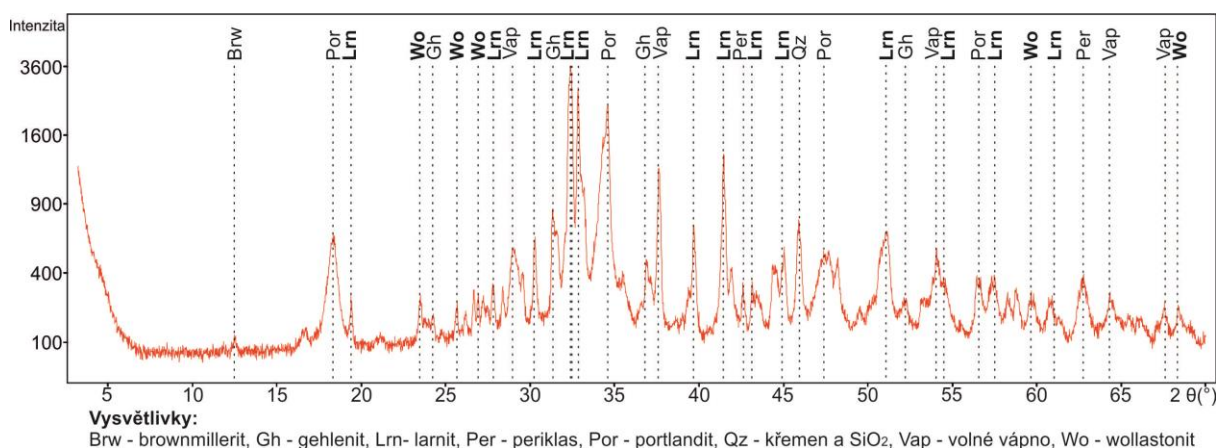


Obr. 5.40. Distribuce křemíku (Si) ve vzorcích vypáleného materiálu předolského (vzorek HPV/V/3), radotínského (vzorek HPV/VI/5) a řeporyjského vápence (vzorek HPV/VI/3).



Křemičitany obsahující výše zmíněné prvky vznikaly v místech, kde byly původně přítomny jílové minerály, Fe-oxihydroxidy nebo draselné živce. Koncentrace draselné příměsi se v rámci jednotlivých zrn často výrazně měnila, mnohdy vykazovala téměř zonální charakter. Tyto na K<sub>2</sub>O bohaté lemy byly charakteristické především pro vzorky dvorecko-prokopských v. (HPV/II/1 a HPV/III/4), řeporyjských v. (HPV/III/3 a HPV/VI/4), kosořských v. (HPV/III/1), radotínských v. (HPV/VI/5) a přídolských vápenců (HPV/V/3) (Obr.5.46F).

Difrakční maxima larnitu byla zaznamenána již při nejnižších teplotách výpalu od 900°C (resp. 850°C) (Příloha V). S nárůstem vypalovací teploty však jejich intenzita dále rostla a zvyšovala se i jejich četnost; nejvyšší byla při vypalovacích teplotách od 1100°C do 1200°C (Příloha V). To souviselo s rychlostí a intenzitou reakcí mezi CaO a SiO<sub>2</sub>. Množství difrakcí larnitu bylo možné spojit i s dobou výpalu. Nejvyšší četnost záznamů byla zjištěna ve vzorcích vypalovaných po dobu 6 a 12 hodin, nižší pak při 3 hodiny trvajícím výpalu (Příloha V). Difrakční maximum larnitu o nejvyšší intenzitě bylo zaznamenáno na pozicích 31,99° 2θ a 32,61° 2θ (Obr. 5.41 a Příloha V).



Obr. 5.41. Záznam z práškové RTG difrakce vzorku dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) vypáleného při teplotě 1200°C po dobu 6 hodin s vyznačenými hlavními difrakčními maximy a zvýrazněnými difrakčními maximy larnitu (Lrn) a wollastonitu (Wo).

Přítomnost wollastonitu byla potvrzena ve všech vzorcích pálených při teplotách od 900° (resp. 850°) až po 1200°C po dobu 3, 6 i 12 hodin (Příloha V). Nejvyšších intenzit i nejvyšší četnosti však dosahovaly difrakce wollastonitu obvykle kolem teploty 1100°C. Více difrakčních záznamů této fáze bylo též zaznamenáno ve vzorcích pálených po dobu 3 hodin, kde ještě nedošlo k jeho plné transformaci na larnit. V materiálech vypalovaných 12 hodin byly záznamy wollastonitu méně četné, v těchto vzorcích již převažoval larnit (Příloha V). Nejvyšších intenzit dosahovaly difrakce wollastonitu na pozicích 26,88° 2θ, 23,20° 2θ a 25,28° 2θ (Obr. 5.41 a Příloha V).

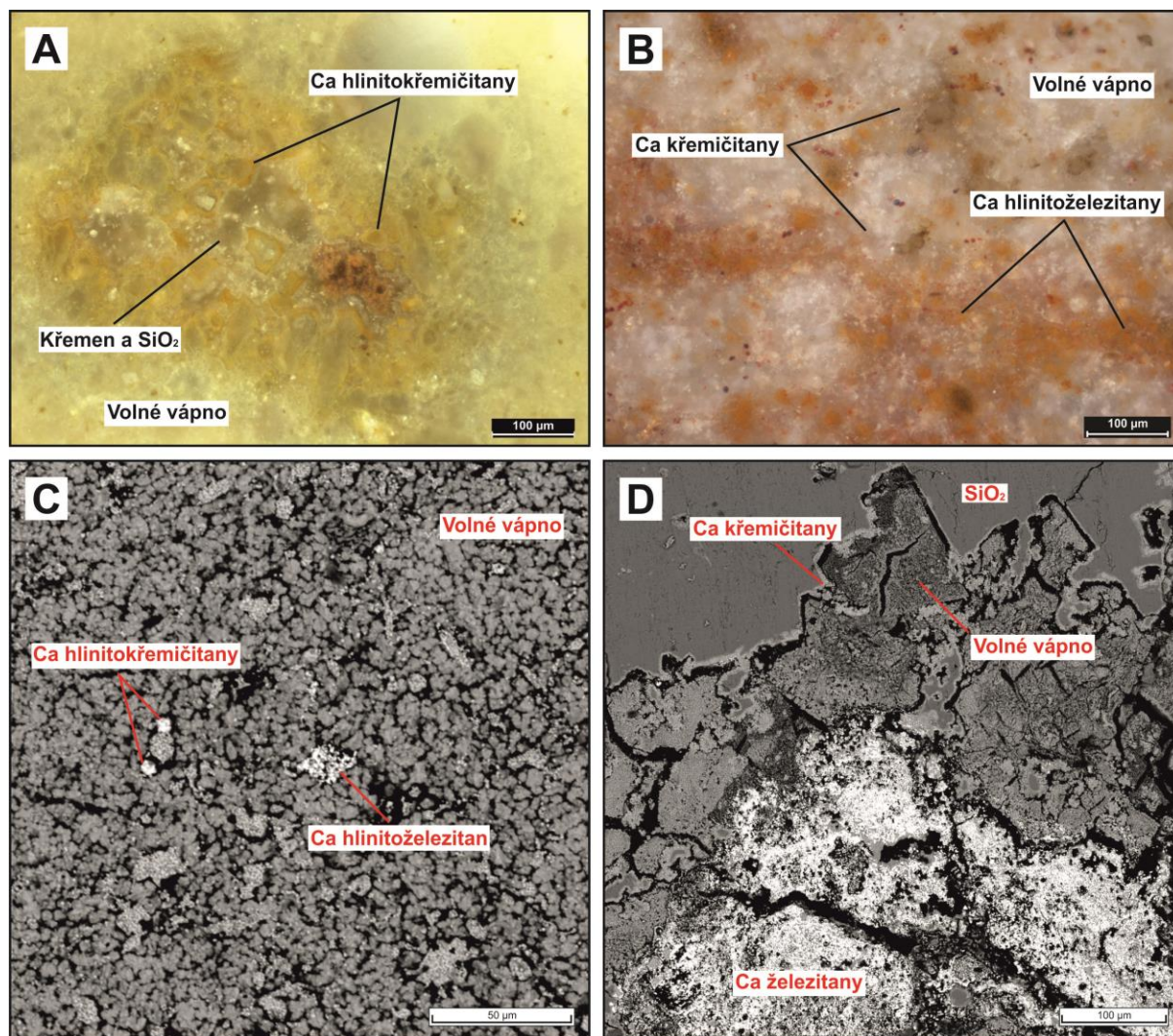
Přítomnost larnitu i wollastonitu byla zjištěna ve všech studovaných vzorcích vypálených surovin. Nejzřetelnější však byla v materiálech, které před výpalem obsahovaly vysoký podíl nekarbonátových příměsí (především křemene a SiO<sub>2</sub>). Jednalo se o dvorecko-prokopské v. (HPV/I/4, HPV/II/1 a HPV/III/4), řeporyjské v. (HPV/III/3), kotýské v. (HPV/VI/6), radotínské v. (HPV/IV/1), přídolské v. (HPV/V/3), kurovické v. (HV/XI/1 a HV/XI/2) a úpohlavské vápence (HV/XII/1, HV/XII/2 a HV/XII/3).

### 5.2.3. Gehlenit a brownmillerit

Ve vzorcích experimentálně vypáleného materiálu byly kromě vápenatých křemičitanů identifikovány ještě další minerální fáze typické pro hydraulická pojiva. Jednalo se především o vápenaté

hlinitokřemičitany (gehlenit  $C_2AS - Ca_2Al(Si,Al)_2O_7$ ) a vápenaté hlinitoželezitany (brownmillerit  $C_4AF - Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$ ).

Tyto fáze měly v mikroskopu podobný charakter jako vápenaté křemičitany; byly kompaktní, celistvé, bez přítomných trhlin a prasklin. Barva gehlenitu byla obvykle žlutá až béžová (Obr. 5.42A). Partie s přítomností vápenných hlinitoželezitanů (brownmilleritu) měly obvykle načervenalou, narůžovělou až oranžovou barvu (Obr. 5.42B).



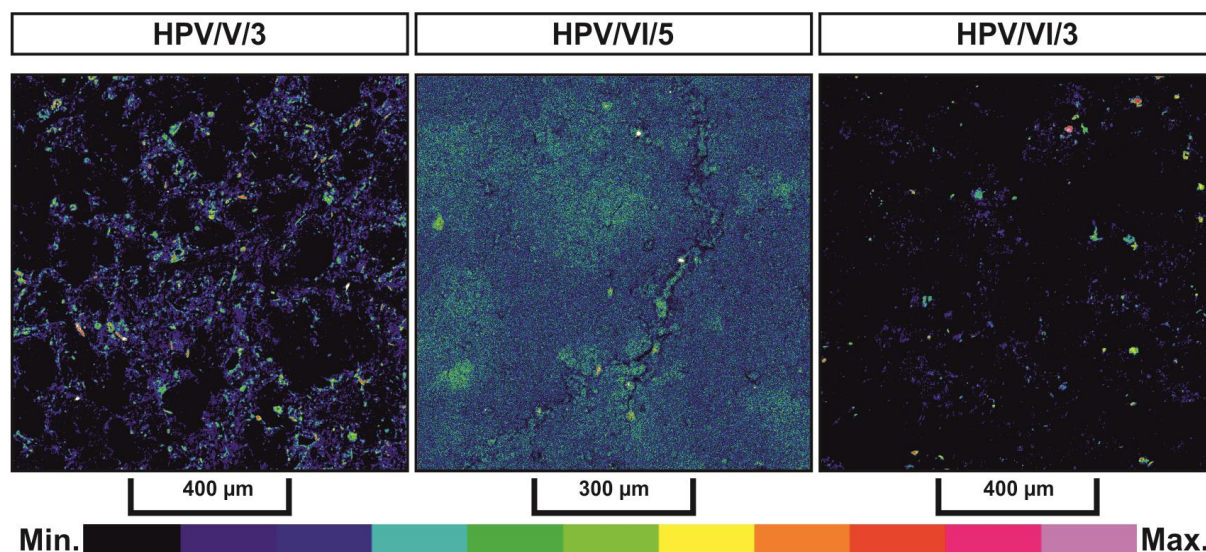
Obr. 5.42. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu studovaných pomocí optické mikroskopie a SEM/EDS. A. Vápenaté hlinitokřemičitany (gehlenit) kolem zrněk  $SiO_2$  v základní hmotě tvořené volným vápnem (vzorek HPV/VI/5 – radotínský v., výpal  $1200^{\circ}C$ , 6h), (Foto J. Příkrylová); B. Výrazně zbarvené vápenaté hlinitoželezitany (brownmillerit), vápenaté křemičitany a volné vápno (vzorek HPV/I/4 – dvorecko-prokopský v., výpal  $1200^{\circ}C$ , 6h), (Foto J. Příkrylová); C. Drobná zrna vápenatých hlinitokřemičitanů (gehlenitu) a hlinitoželezitanů (brownmilleritu) v základní hmotě z volného vápna a portlanditu (vzorek HPV/V/1 – přídolský v., výpal  $1200^{\circ}C$ , 6h); D. Zóna bohatá na vápenaté železitany s přechody z vápenatých hlinitoželezitanů (brownmilleritu) (vzorek HPV/VI/1 – zlíčovský v., výpal  $1200^{\circ}C$ , 6h).

Gehlenit obvykle tvořil drobná zrnka v základní hmotě (Obr. 5.42B). Vznikal reakcí  $SiO_2$ ,  $CaO$  a  $Al_2O_3$  v místech, kde se původně vyskytovaly jílové minerály a další fáze bohaté na  $Al_2O_3$  a  $SiO_2$ . Brownmillerit vytvářel (obdobně jako gehlenit) drobná zrnka (Obr. 5.42C,D), vznikal však v místech s menší koncentrací  $SiO_2$  a větším zastoupením  $Fe_2O_3$  a  $Al_2O_3$ . Místy ale vytvářel i rozsáhlejší shluky a přechody do dalších fází – oxidů, železitanů a vápenatých železitanů (např. maghemitu –  $Fe_2O_3$  a vápenatého železitanu  $CF - Ca_2Fe_7O_{11}$ ) (Obr. 5.42D). Ty se objevovaly v místech s vysokým

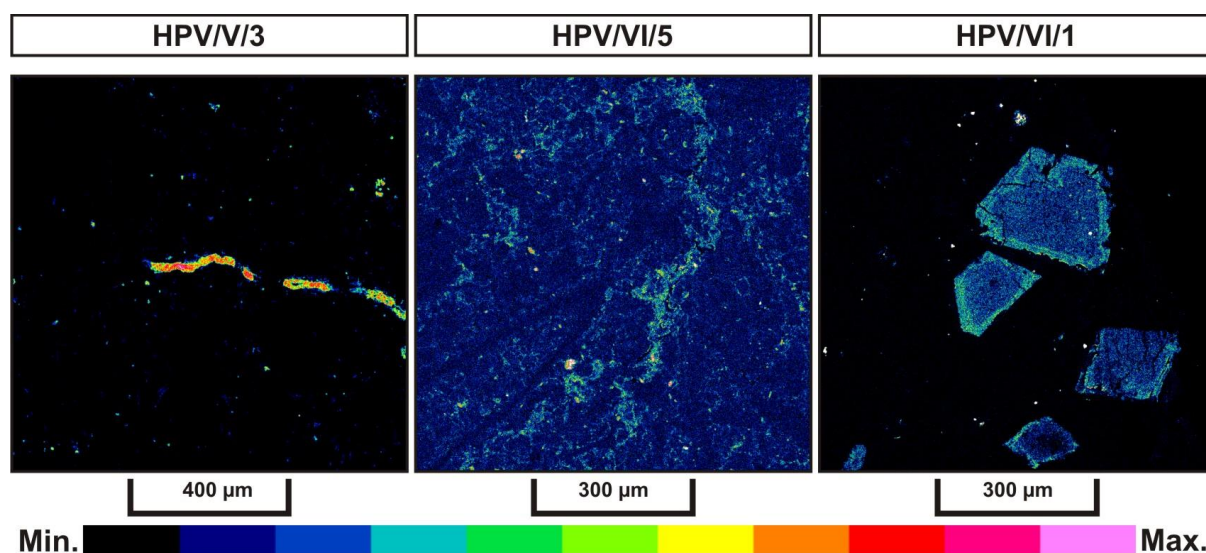


zastoupením  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  z původních Fe-oxihydroxidů, jež byly koncentrovány ve stylolitech, jak dokumentují snímky ze semi-kvantitativního prvkového mapování (Příloha VI).

Distribuce hliníku (Al) a železa (Fe), tedy i prvků významných pro gehlenit a brownmillerit, dokumentují snímky ze semi-kvantitativního prvkového mapování (Obr. 5.43, 5.44 a Příloha VI). Zvýšené koncentrace hliníku v křemičitanech byly charakteristické pro všechny studované vzorky. Jemně rozptýlená příměs Al pak byla charakteristická pro základní hmotu vypáleného přídolského (vzorek HPV/V/3) a radotínského vápence (vzorek HPV/VI/5) (Obr. 5.43 a Příloha VI). Železo bylo podobně jako hliník koncentrováno v drobných křemičitanech, železitanech vzniklých v místech původních stylolitů (vzorek přídolského vápence HPV/V/3), pseudomorfózách po vypálených karbonátech – dolomitu se zvýšeným obsahem Fe (vzorek zlíčovského vápence HPV/VI/1), nebo tvořilo příměs základní hmoty (vzorek HPV/VI/1) (Obr. 5.44 a Příloha VI).



Obr. 5.43. Distribuce hliníku (Al) ve vzorcích vypáleného materiálu přídolského (vzorek HPV/V/3), radotínského (vzorek HPV/VI/5) a řeporyjského vápence (vzorek HPV/VI/3).

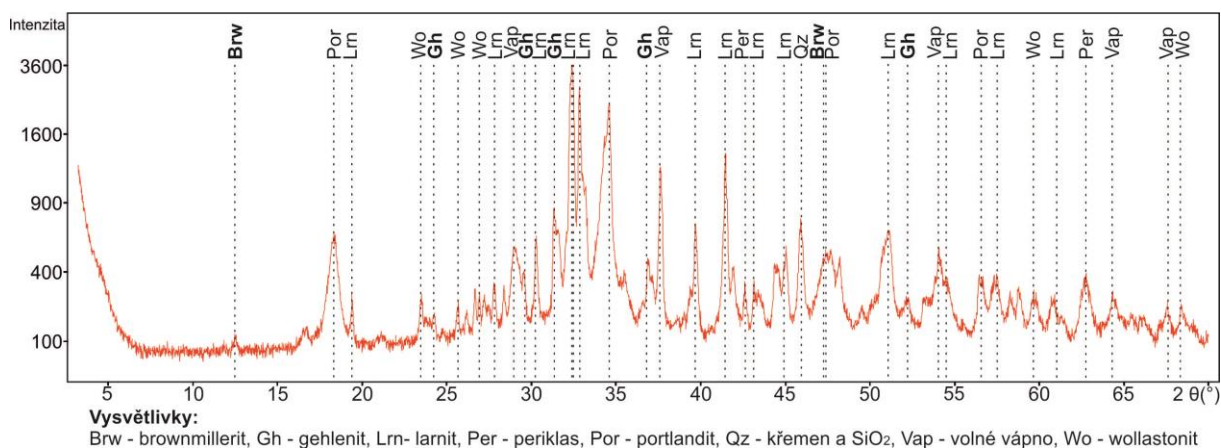


Obr. 5.44. Distribuce železa (Fe) ve vzorcích vypáleného materiálu přídolského (vzorek HPV/V/3), radotínského (vzorek HPV/VI/5) a zlíčovského vápence (vzorek HPV/VI/1).

Difrakční záznamy gehlenitu i brownmilleritu byly detekovány od teploty 900°C, přičemž nejvyšších intenzit dosahovaly za teplot 1000°C (gehlenit), resp. 1100°C (brownmillerit) (Příloha V).

Za vysokých teplot výpalu (1200°C) byly záznamy obou fází často překryty převažujícími difrakčními maximy larnitu (Příloha V). Nejvyšší intenzity dosahovala difrakční maxima gehlenitu na pozici 52,23° 2θ, 31,36° 2θ a 36,96° 2θ (Obr. 5.45 a Příloha V). Nejvýraznější difrakční maximum brownmilleritu bylo ve studovaných vzorcích zjištěno na pozici 12,30° 2θ (Obr. 5.45 a Příloha V).

Gehlenit byl nejčastěji přítomen ve vypálených surovinách s vysokým podílem hlinitých a křemičitých příměsí. Jednalo se především o vzorky dvorecko-prokopských (HPV/III/4), kurovických (HV/XI/2) a úpohlavských vápenců (HV/XII/1, HV/XII/2 a HV/XII/3). Brownmillerit byl typickou vedlejší fází pro ty suroviny, které obsahovaly zvýšený podíl železitých příměsí. Jednalo se obvykle o vzorky řeporyjských vápenců (HPV/III/2, HPV/III/3, HPV/VI/3 a HPV/VI/4).



Obr. 5.45. Záznam z práškové RTG difrakce vzorku dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) vypáleného při teplotě 1200°C po dobu 6 hodin s vyznačenými hlavními difrakčními maximy a zvýrazněnými difrakčními maximy gehlenitu (Gh) a brownmilleritu (Brw).

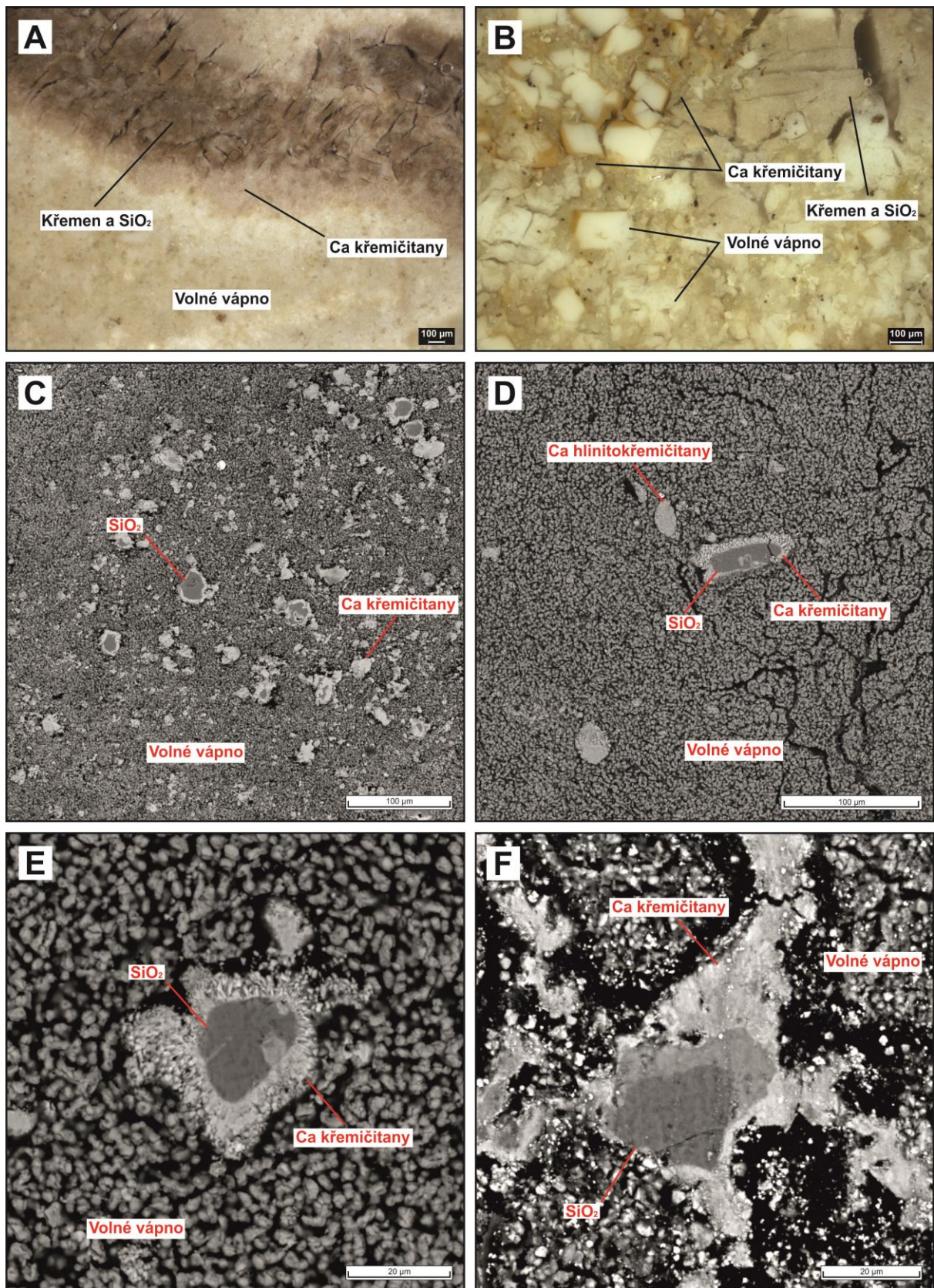
#### 5.2.4. Relikty křemene a dalších forem SiO<sub>2</sub>

Ve vzorcích vypáleného materiálu se kromě nově vzniklých fází vyskytovaly i relikty původních minerálů. Ty představovaly nedopal, tedy materiál, u něhož neproběhly veškeré reakce vedoucí k transformaci na nové fáze typické pro hydraulické vápno nebo přírodní cement.

Nejvýznamnější takto zachovalou složkou vypáleného materiálu byly relikty křemene a dalších (amorfních) forem SiO<sub>2</sub>. Vyskytovaly se v podobě nezreagovaných jader původních izolovaných křemenných klastů, relikty rozsáhlejších prokřemenělých poloh (Obr. 5.46A) nebo ve formě enkláv bohatých na SiO<sub>2</sub> (Obr. 5.46B). Zóny bohaté na reliktní SiO<sub>2</sub> byly zbarveny podle obsažených příměsí. Tmavé odstíny byly typické pro relikty rohovcových čoček se zastoupením organického materiálu (Obr. 5.46A). Světle šedivou až bílou barvu pak měly relikty SiO<sub>2</sub> bez dalších příměsí (Obr. 5.46B).

S nárůstem teploty během procesu výpalu SiO<sub>2</sub> reagovalo s dalšími přítomnými prvky a oxidy a vstupovalo do nově se tvořících fází (především vápenatých křemičitanů). Právě různé formy SiO<sub>2</sub> tak představovaly nejvýznamnější zdroj křemíku pro tvorbu těchto fází a zásadním způsobem tak ovlivnily vlastnosti vypáleného materiálu. Distribuci křemíku v reliktech SiO<sub>2</sub> dobře dokumentují snímky ze semi-kvantitativního prvkového mapování vypáleného materiálu (Příloha VI). Nejvyšší koncentrace Si byly typické pro jádra nedopalů (vzorek HPV/VI/3), zóny s výskytem stylolitů (vzorek HPV/VI/5), nebo rozsáhlé polohy bohaté na SiO<sub>2</sub> (vzorek HPV/VI/1) (Příloha VI). Přítomné SiO<sub>2</sub> bylo jen místy obohacené o příměs hliníku, draslíku nebo železa (Příloha VI). Nejvyšší četnost výskytu reliktního SiO<sub>2</sub> byla zjištěna u vzorků vypalovaných po dobu tří hodin (Obr. 5.46C), případně u hrubozrnných typů surovin.





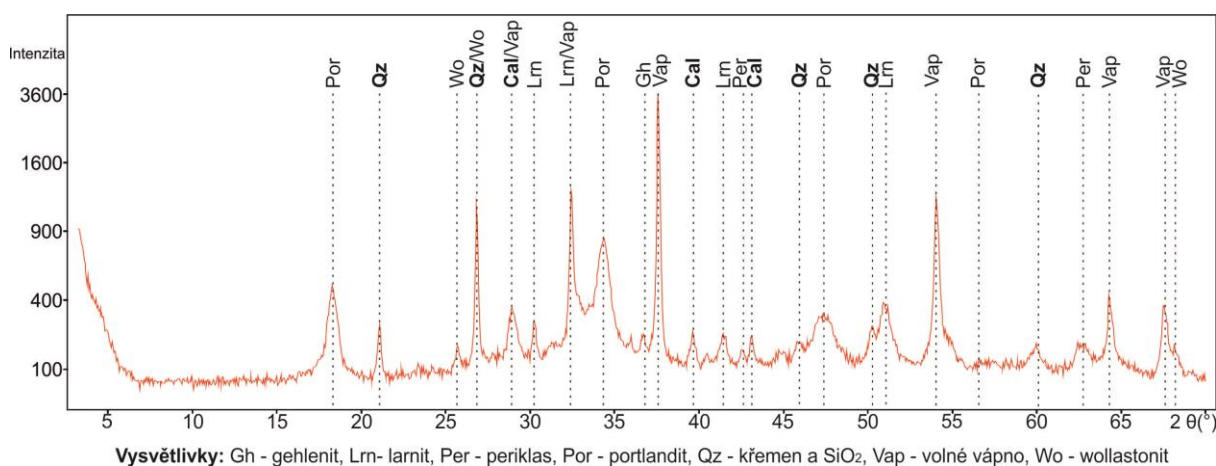
Obr. 5.46. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu studovaných pomocí optické mikroskopie a SEM/EDS. A. Rozsáhlá poloha reliktního SiO<sub>2</sub> (původně rohovce) s lemem tvořeným vápenatými křemičitany a volným vápnem (vzorek HPV/I/1 – dvorecko-prokopský v., výpal 1200°C, 6h), (Foto J. Příkrylová); B. Relikty zonálních kalcitů s nově vytvořenými vápenatými křemičitany a shlukem reliktní SiO<sub>2</sub> hmoty (vzorek HPVV/I/6 – kotýský v., výpal 1200°C, 6h), (Foto J. Příkrylová); C. Relikty SiO<sub>2</sub> s lemy tvořenými vápenatými křemičitany v hmotě, tvořené volným vápnem a portlanditem (vzorek HPV/I/3 – dvorecko-prokopský v., výpal 1200°C, 3h);



D. Relikty SiO<sub>2</sub> (původně rohovce) s lemy vápenatých křemičitanů (vzorek HPV/VI/1 – zlíchovský v., výpal 1200°C, 6h); E. Detail reliktu SiO<sub>2</sub> (původně rohovce) s lemem z vápenatých křemičitanů (vzorek HPV/VI/1 – zlíchovský v., výpal 1200°C, 6h); F. Relikt SiO<sub>2</sub> se zonálním přechodem do vápenatých křemičitanů s příměsí draslíku (vzorek HPV/I/4 – dvorecko-prokopský v., výpal 1200°C, 6h).

V těchto případech nedošlo během výpalu k požadovaným fázovým změnám a přeměně všech složek na nové fáze. Relikty SiO<sub>2</sub> byly dále časté ve vzorcích s četným výskytem rohovců (zlíchovské v.). Ty se během výpalu přeměnily jen částečně, vytvořily se kolem nich typické reakční lemy z vápenatých křemičitanů (Obr. 5.46D,E). Místy vznikly přechodové zóny s menším podílem CaO a zvýšeným zastoupením SiO<sub>2</sub> (Obr. 5.46F).

Difrakční záznamy SiO<sub>2</sub> byly nejčtenější a nejintenzivnější za nejnižších teplot výpalu 900°C (resp. 850°C) (Obr. 5.47 a Příloha V). S narůstající teplotou ubývaly a snižovala se i jejich intenzita, přesto byly stále přítomny a tvořily nedopal. Hojně se vyskytovaly zejména při kratší době (3 hodiny) výpalu, v déle vypalovaných vzorcích byly méně časté (viz Diskuse). Nejvyšších intenzit dosahovala difrakční maxima reliků SiO<sub>2</sub> na pozicích 26,65° 2θ, 20,85° 2θ a 50,14° 2θ (Obr. 5.47 a Příloha V).



Obr. 5.47. Záznam z práškové RTG difrakce vzorku dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) vypáleného při teplotě 900 po dobu 3 hodin s vyznačenými hlavními difrakčními maximy a zvýrazněnými difrakčními maximy reliků křemene a SiO<sub>2</sub> (Qz) a kalcitu (Cal).

Výskyt reliktního SiO<sub>2</sub> značně závisel na charakteru vypalované vápenické suroviny. V prokřemenělých materiálech (radotínské v. HPV/IV/1 a HPV/IV/2, předolské v. HPV/V/2 a HPV/V/3, zlíchovské v. HPV/II/3, HPV/VI/1 a HPV/VI/2, dvorecko-prokopské v. HPV/I/4, HPV/II/1 a HPV/III/4, kotýské v. HPV/VI/6, kurovické v. HV/XI/1 a HV/XI/2 a úpohlavské v. HV/XII/1, HV/XII/2 a HV/XII/3) bohatých na čočky rohovců s bohatým zastoupením nekarbonátových příměsí byly tyto relikty výrazně častější.

### 5.2.5. Relikty kalcitu

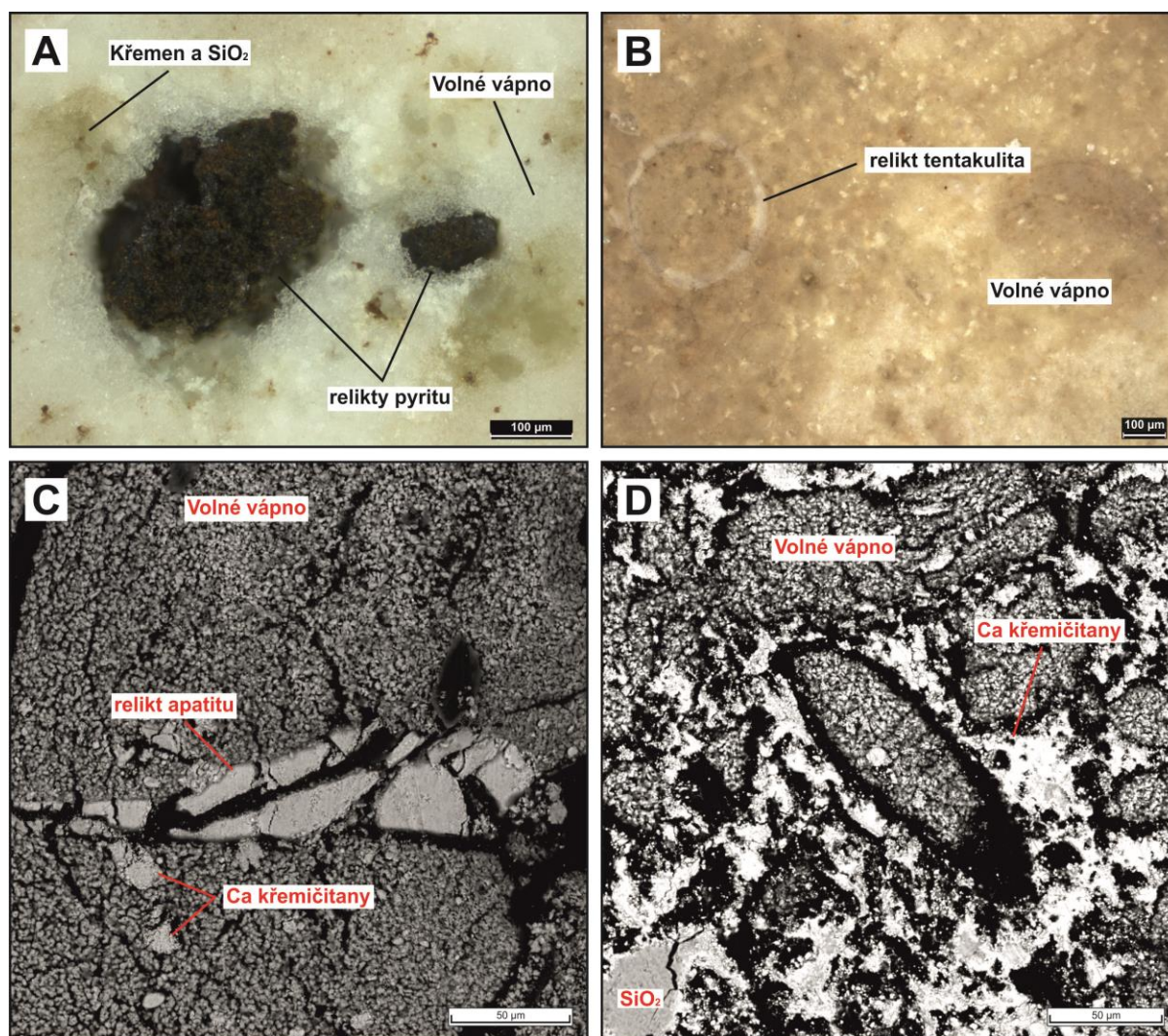
Kalcit (CaCO<sub>3</sub>) byl základním minerálem všech studovaných vápenických surovin. Během výpalu se vlivem vysoké teploty rozkládal na CaO a unikající CO<sub>2</sub>. V některých vzorcích vypalovaných za nižší teploty (900°C) se však zachovaly jeho relikty. U vybraných vzorků dvorecko-prokopských vápenců, pálených po dobu 3 hodin, byl výskyt kalcitu zaznamenán i při teplotách od 850°C až do 950°C. Kalcit byl ve vypáleném materiálu identifikován především pomocí práškového RTG difrakčního rozboru (Obr. 5.47). Při teplotě výpalu 1000°C jeho difrakční záznamy dosahovaly jen velmi nízké intenzity, případně nebyly zaznamenatelné vůbec. Za těchto teplot tak došlo k jeho kompletnímu rozkladu. Difrakční maxima reliků kalcitu o vysoké intenzitě byla ve studovaných vzorcích identifikována na pozicích 29,40° 2θ, 39,40° 2θ a 43,14° 2θ (Obr. 5.47 a Příloha V).



Relikty kalcitu byly zjištěny ve většině typů studovaných vápenců. Četnější však byly ve vzorcích, které v nevypálené surovině obsahovaly vyšší podíl karbonátového materiálu (kalcitu). Jednalo se o vzorky kopaninských (HPV/VII/1 a HPV/VIII/1), dvorecko-prokopských (HPV/I/1 a HPV/I/2), zlíčovských (HPV/VI/1 a HPV/VI/2) a kotýských vápenců (HPV/II/4).

### 5.2.6. Ostatní minerální relikty

Kromě reliktního  $\text{SiO}_2$  a kalcitu byly ve vzorcích vypáleného materiálu ojediněle identifikovány ještě další minerální relikty, zejména pyrit a apatit (Obr. 5.48). Ty byly vázány zejména na materiály pálené při nižších teplotách ( $850^\circ\text{C}$ , resp.  $900^\circ\text{C}$ ). Za vyšších teplot již nebyly stabilní, rozkládaly se a přecházely do nově se tvořících fází, případně poskytly dílčí složky k jejich tvorbě.

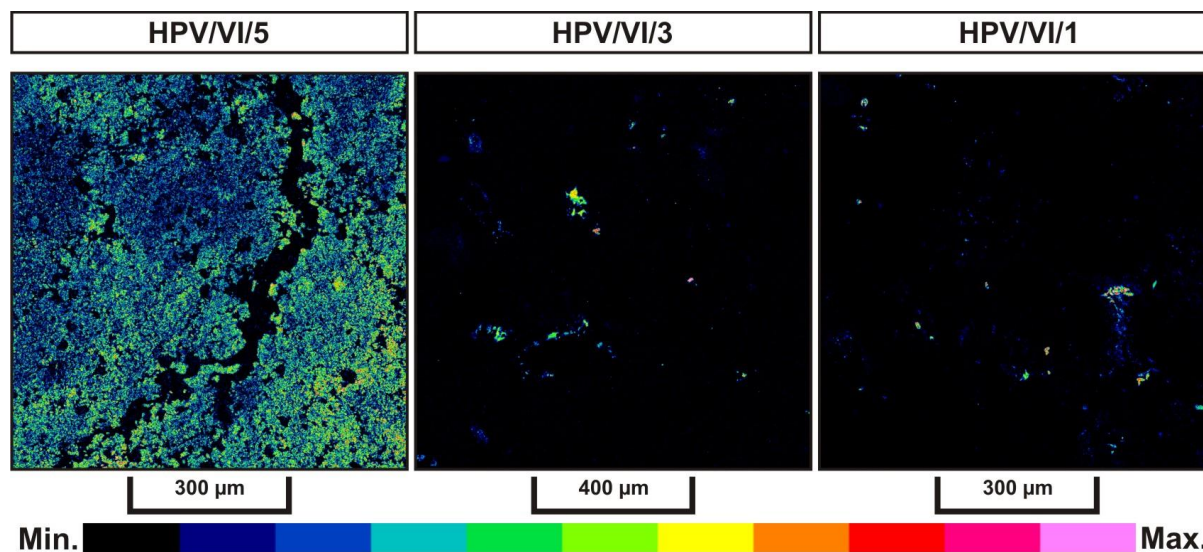


Obr. 5.48. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu studovaných pomocí optické mikroskopie a SEM/EDS. A. Relikty zrn pyritu v základní hmotě z volného vápna (vzorek HPV/VII/1 – kopaninský v., výpal  $1200^\circ\text{C}$ , 6h), (Foto J. Příkrylová); B. Relikt schránky tentakulita (vzorek HPV/I/2 – dvorecko-prokopský v., výpal  $1200^\circ\text{C}$ , 6h), (Foto J. Příkrylová); C. Relikt zrna apatitu v základní hmotě z volného vápna a portlanditu (vzorek HPV/VI/1 – zlíčovský v., výpal  $1200^\circ\text{C}$ , 6h); D. Průřez schránkou tentakulita s lemem z vápenatých křemičitanů (vzorek HPV/I/3 – dvorecko-prokopský v., výpal  $1200^\circ\text{C}$ , 6h).

Ve vypálených vzorcích byla identifikována zrnka pyritu, která se vzácně zachovala ve formě drobných reliktních tmavého zbarvení (Obr. 5.48A). Tyto relikty byly časté především ve vzorcích radotínských (HPV/IV/1, HPV/IV/2 a HPV/VI/5), přídolských (HPV/V/1, HPV/V/2 a HPV/V/3) a kopaninských vápenců (HPV/II/5).

Dalšími minerálními relikty byla zrnka apatitu. Ty tvořily velké, často velmi rozpraskané krystaly (Obr. 5.48C). Místy se zachovaly i pozůstatky drobného muskovitu, zóny se zvýšeným výskytem  $\text{TiO}_2$  fáze (rutil/anatas) nebo draselných živců. Draselné živce často přecházely do novotvořených vápenatých křemičitanů, v nichž výrazně zvyšovaly zastoupení draslíku (K). Tyto polohy byly zachyceny na snímcích ze semi-kvantitativního prvkového mapování (Obr. 5.49 a Příloha VI). Ve vzorku vypáleného radotínského vápence (vzorek HPV/VI/5) byl draslík (kromě drobných reliktních živců) i rozptýlen v základní hmotě (Obr. 5.49 a Příloha VI).

Kromě minerálních reliktních se především ve vzorcích dvorecko-prokopských vápenců dochovaly pozůstatky bioklastů. Jednalo se o průřezy schránkami tentakulitů (Obr. 5.48B a 5.48D). Složení jejich původně kalcitových schránek se změnilo na volné vápno ( $\text{CaO}$ ).



Obr. 5.49. Distribuce draslíku (K) ve vzorcích vypáleného materiálu radotínského vápence (vzorek HPV/VI/5) řeporyjského (vzorek HPV/VI/3) a zlíčovského vápence (vzorek HPV/VI/1).

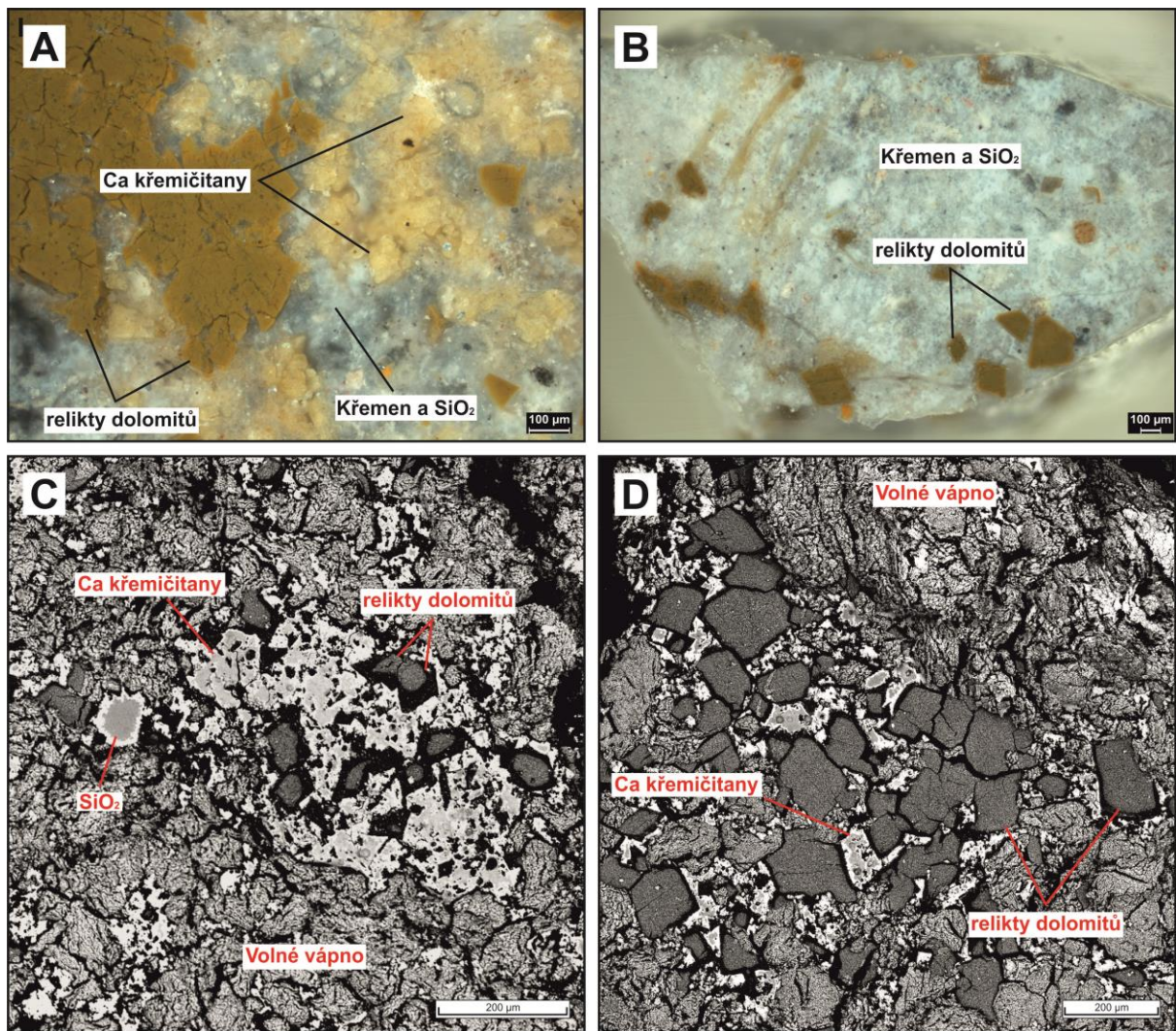
### 5.2.7. Vedlejší a akcesorické fáze

Vedlejší a akcesorické fáze nebyly zaznamenány ve všech vzorcích vypáleného materiálu. Jejich difrakční maxima nabývala jen nízkých intenzit, nebo byla překryta jinými, výraznějšími difrakcemi ostatních převažujících fází. Často se též vyskytovaly nepravidelně až vzácně.

Nejčteněji identifikovanou vedlejší fází byl periklas ( $\text{MgO}$ ). Ve vypáleném materiálu vznikl jako produkt termického rozkladu dolomitu. V RTG difrakčních záznamech byl zjištěn od nejnižších teplot výpalu  $900^\circ\text{C}$  (resp.  $850^\circ\text{C}$ ), kdy již byl obvykle dokončen termický rozklad dolomitu.

Ve vypáleném materiálu se typicky zachoval ve formě reliktních (pseudomorfních) původních zrn dolomitů (Obr. 5.50A–D). Ty mnohdy vykazovaly zonální charakter s různým zastoupením  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$  (Příloha IV). Distribuci hořčíku (Mg), jenž byl ve vypáleném materiálu vázán převážně na nově vzniklý periklas, názorně dokumentují snímky ze semi-kvantitativního prvkového mapování (Obr. 5.51 a Příloha VI). Nejvyšší koncentrace vykazoval v reliktech dolomitů ve vzorcích řeporyjských (HPV/VI/3) a zlíčovských vápenců (HPV/VI/1) (Obr. 5.51 a Příloha VI). Ve vypáleném materiálu vzorku radotínských vápenců (HPV/VI/5) byl hořčík jemně rozptýlen v základní hmotě (Obr. 5.51 a Příloha VI).

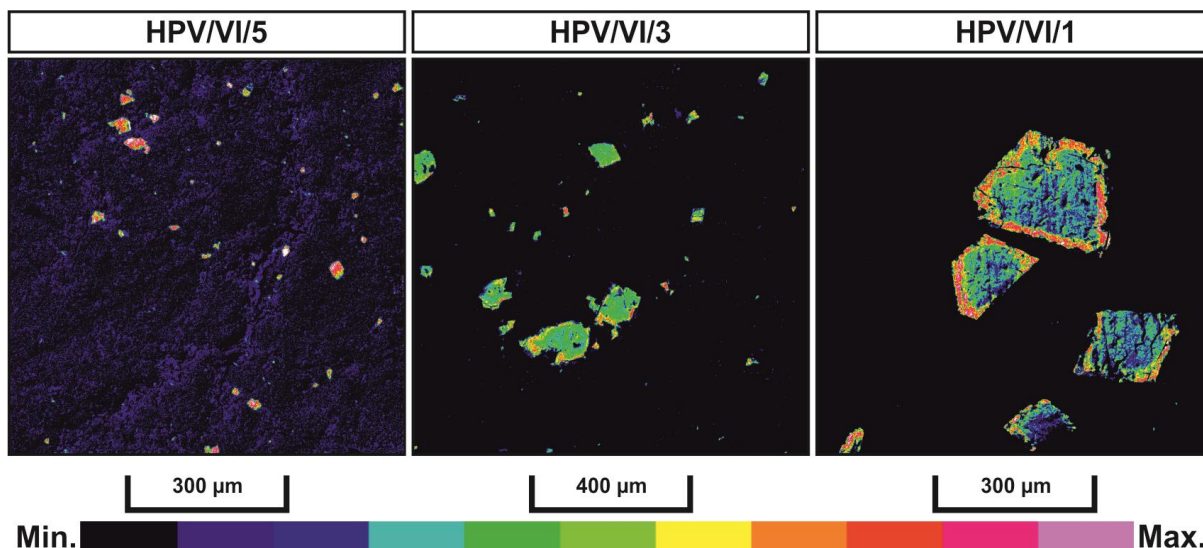




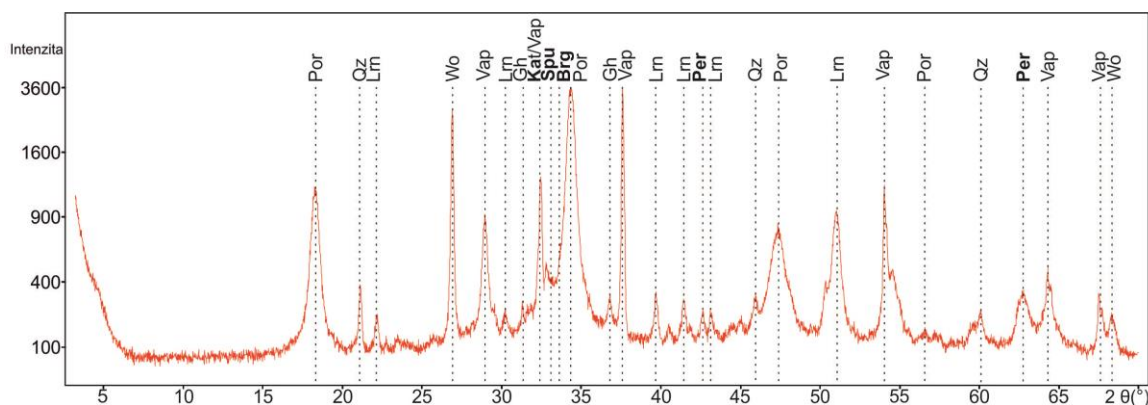
Obr. 5.50. Mikroskopický charakter vzorků experimentálně vypáleného materiálu studovaných pomocí optické mikroskopie a SEM/EDS. A. a B. Pseudomorfózy po zrnech dolomitů tvořené periklasem ve hmotě bohaté na  $\text{SiO}_2$  (vzorek HPV/VI/1 – zlíchovský v., výpal  $1200^\circ\text{C}$ , 6h), (Foto J. Příkrylová); C. Pseudomorfózy po zrnech dolomitů tvořené periklasem s lemy vápenatých křemičitanů v základní hmotě z volného vápna a portlanditu (vzorek HPV/VI/6 – kotýský v., výpal  $1200^\circ\text{C}$ , 6h); D. Drobné pseudomorfózy po zrnech dolomitů tvořené periklasem v zóně bohaté na vápenaté křemičitanů (vzorek HPV/VI/6 – kotýský v., výpal  $1200^\circ\text{C}$ , 6h).

Nejvyšší intenzita difrakčních maxim periklasu byla zaznamenána na pozicích  $42,91^\circ 2\theta$  a  $62,30^\circ 2\theta$  (Obr. 5.52 a Příloha V). Výskyt této fáze byl závislý na primárním složení suroviny, konkrétně na zastoupení dolomitické složky. Periklas tak byl typickou vedlejší fází přítomnou v některých kosořských (HPV/IX/1), radotínských (HPV/VI/5) či uherčických vápencích (HV/X/1).

Ve vzorcích vypáleného materiálu byly kromě typičtějšího brownmilleritu identifikovány ještě další, méně časté akcesorické železité fáze. Jednalo se o maghemit ( $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a vápenatý železitan ( $\text{C}_2\text{F}_7 - \text{Ca}_2\text{Fe}_7\text{O}_{11}$ ). Výskyt maghemitu byl četnější při nižších teplotách výpalu ( $900^\circ\text{C}$ ), za vyšších teplot reagoval s volným vápnem a dalšími fázemi a podílel se tak na vzniku brownmilleritu a ostatních železitých fázích. Vápenatý železitan  $\text{C}_2\text{F}_7$  byl jedním z produktů těchto reakcí, jeho difrakční záznamy byly zjištěny za vyšších teplot výpalu, tedy  $1100^\circ\text{C}$  ž  $1200^\circ\text{C}$ . Obě tyto fáze se vyskytovaly v materiálech (např. vzorky řeporyjských vápenců), které před výpalem vykazovaly zvýšený podíl železitých příměsí. Distribuce železa, na něž byl výskyt těchto fází vázán, názorně dokumentují snímky ze semi-kvantitativního prvkového mapování (Příloha VI).



Obr. 5.51. Distribuce hořčíku (Mg) ve vzorcích vypáleného materiálu radotínského vápence (vzorek HPV/VI/5) řeporyjského (vzorek HPV/VI/3) a zlíčovského vápence (vzorek HPV/VI/1).



**Vysvětlivky:**

Brg - Bredigit, Gh - gehlenit, Kat - Katoit, Lrn - larnit, Per - periklas, Por - portlandit, Qz - křemen a SiO<sub>2</sub>, Spu - spurrit, Vap - volné vápno, Wo - wollastonit

Obr. 5.52. Záznam z práškové RTG difrakce vzorku zlíčovského vápence (HPV/VI/1) vypáleného při teplotě 1100°C po dobu 6 hodin s vyznačenými hlavními difrakčními maximy a zvýrazněnými difrakčními maximy vybraných vedlejších a akcesorických fází: periklasu (Per), Katoitu (Kat), bredigitu (Brg) a spurritu (Spu).

Jako akcesorické fáze, zjištěné ve vypálené surovině, bylo možné označit křemičitany katoit ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_4$ ) a bredigit ( $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ ). Pomocí práškové RTG analýzy byla jejich difrakční maxima o velmi nízkých intenzitách zaznamenána za vyšších teplot výpalu (od 1100°C do 1200°C) na pozicích 32,38° 2θ (pro katoit) a 33,63° 2θ (pro bredigit) (Obr. 5.52). Jejich difrakce však byly výrazně potlačeny přítomností dalších fází.

Velmi vzácně detekovanou fází, představoval ve vypáleném materiálu také spurrit ( $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)$ ). Ten bylo možné akcesoricky zaznamenat při teplotách výpalu do 1100°C. Jeho difrakce dosahovaly vždy jen velmi nízké intenzity a byly často jako v případě katoitu a bredigitu potlačeny ostatními fázemi. Jeho nejvýraznější difrakční maximum se nacházelo na pozici 33,14° 2θ (Obr. 5.52).

### 5.2.8. Fázové složení hydratovaného materiálu

Pomocí práškové RTG difrakce byl analyzován vypálený materiál, konkrétně vzorky dvorecko-prokopských (HPV/I/3), radotínských (HPV/IV/1), přídolských (HPV/V/1) a kurovických vápenců (HV/XI/2), které byly ponechány k přirozené hydrataci v laboratorních podmínkách z důvodu měření



rychlosti tuhnutí a tvrdnutí maltových směsí (viz kapitola 4.3.4. Stanovení konzistence a rychlosti tuhnutí a tvrdnutí). Fázové složení těchto vzorků převážně odpovídalo jejich nehydratovaným ekvivalentům, avšak místy byly mezi difrakčními záznamy patrné rozdíly v intenzitách jednotlivých difrakcí i v četnosti jejich výskytu.

V hydratovaných vzorcích byla stejně jako v nehydratovaných materiálech zaznamenána difrakční maxima larnitu, wollastonitu, gehlenitu, brownmilleritu, reliktní křemene a  $\text{SiO}_2$  a řady vedlejších a akcesorických fází. Intenzita a četnost difrakcí těchto fází se v hydratovaných a nehydratovaných vzorcích výrazně nelišila (Příloha V).

Naopak u difrakčních záznamů kalcitu, volného vápna a portlanditu byly zaznamenány větší rozdíly. Z důvodu hydratace reaktivního volného vápna (a jeho přechodu na portlandit a dále i nově vytvořený kalcit) byla jeho difrakční maxima nižší a méně četná, než v nehydratovaných vzorcích. Difrakce portlanditu byly naopak četnější a dosahovaly vyšší intenzity. Stejně tak bylo přítomno větší množství difrakčních maxim kalcitu o vyšší intenzitě. Ty se vyskytovaly i za teplot výpalu, kdy byl původní kalcit v nehydratovaných vzorcích již zcela rozložen na volné vápno a  $\text{CO}_2$  (při  $1100^\circ$  a  $1200^\circ\text{C}$ ) (Příloha V). Jednalo se tak pravděpodobně o záznamy nově vzniklého kalcitu, který vznikl v důsledku karbonatace volného vápna a portlanditu.

### 5.3. Vlastnosti experimentálně vypálených pojiv a z nich vyrobených maltových směsí

#### 5.3.1. Pevnost v prostém tlaku

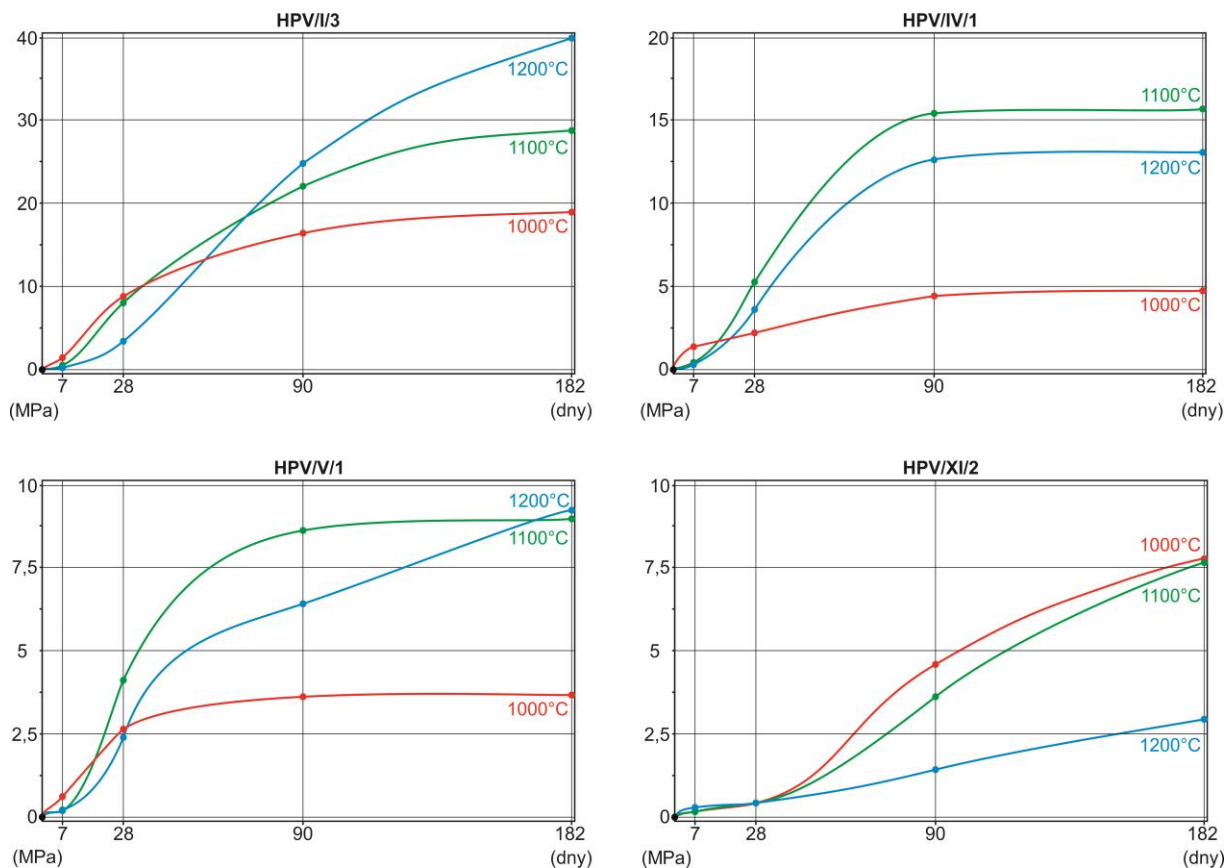
Měření pevnosti v prostém tlaku přineslo zásadní informace o vlastnostech experimentálně připravených maltových směsí. Hodnoty naměřených pevností v prostém tlaku maltových trámců po 7, 28, 90 a 182 dnech tvrdnutí v klimatické komoře jsou uvedeny v Příloze VII, průměrné hodnoty pro jednotlivé vzorky názorně dokumentuje graf vývoje pevnosti v prostém tlaku na obr. 5.53.

Pro naměřené hodnoty pevnosti v prostém tlaku platilo, že u všech použitých pojiv (vypálených z dvorecko-prokopských HPV/I/3, radotínských HPV/IV/1, přídolských HPV/V/1 a kurovických vápenců HV/XI/2 nebo komerčně vyráběných pojiv NHL 3.5 a NHL 5) došlo po delší době zrání alespoň k minimálnímu nárůstu naměřených hodnot. Trámce měřené po 182 zrání tak vykazovaly vždy nejvyšší pevnost, nižší pevnost měly trámce, které zrály 90 dní, dále trámce ponechané v klimatické komoře po dobu 28 dní a vůbec nejnižší naměřené pevnosti pak dosáhly vzorky měřené po 7 dnech zrání.

Nejvyšší pevnost dosaženou po 7 dnech zrání v průměru vykazovaly vzorky z vypálených dvorecko-prokopských HPV/I/3  $1000^\circ\text{C}$  (1,43 MPa) a radotínských vápenců HPV/IV/1  $1000^\circ\text{C}$  (1,40 MPa) (Obr. 5.53 a Příloha VII). Nejnižší pevnost měly naopak vzorky z kurovických vápenců HV/XI/2  $1100^\circ\text{C}$  (0,10 MPa) (Obr. 5.53 a Příloha VII). Nejvyšší průměrné hodnoty naměřené po 28 dnech byly dosaženy u vzorků z dvorecko-prokopských vápenců HPV/I/3  $1000^\circ\text{C}$  (8,79 MPa) a HPV/I/3  $1100^\circ\text{C}$  (8,04 MPa), nejnižší u trámců z kurovických vápenců HV/XI/2  $1100^\circ\text{C}$  (0,24 MPa) (Obr. 5.53 a Příloha VII). Po 90 dnech vykazovaly nejvyšší průměrnou pevnost vzorky z dvorecko-prokopských vápenců HPV/I/3  $1200^\circ\text{C}$  (24,92 MPa), naopak nejnižší vzorky z kurovických vápenců HV/XI/2  $1200^\circ\text{C}$  (1,35 MPa) (Obr. 5.53 a Příloha VII). Měření po 182 dnech pak ukázala, že vzorky z dvorecko-prokopských vápenců HPV/I/3  $1200^\circ\text{C}$  dosahovaly nejvyšší pevnosti (40,27 MPa), vzorky z kurovických vápenců HV/XI/2  $1200^\circ\text{C}$  pouze 2,86 MPa (Obr. 5.53 a Příloha VII).

V rámci jednotlivých použitých pojiv (z vypálených dvorecko-prokopských HPV/I/3, radotínských HPV/IV/1, přídolských HPV/V/1 a kurovických vápenců HV/XI/2) byly patrné souvislosti mezi teplotou výpalu a dosaženou pevností v tlaku. Pro trámce z dvorecko-prokopských vápenců HPV/I/3 zrajících 7 a 28 dní platilo, že průměrné nejvyšší naměřené hodnoty pevnosti v prostém tlaku byly typické pro vzorky s pojivem páleným při teplotě  $1000^\circ\text{C}$ , nejnižší pak pro vzorky s pojivem

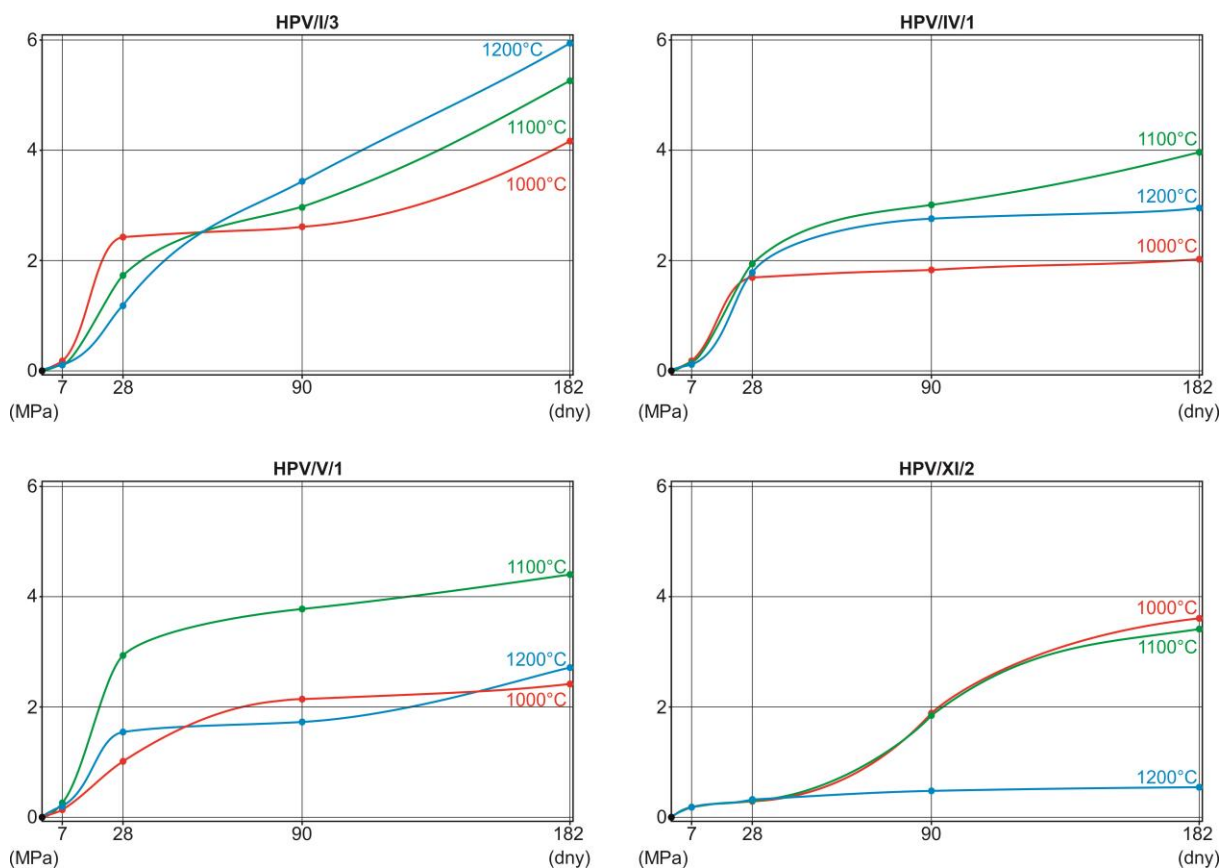
vypáleným při 1200°C (Obr. 5.53 a Příloha VII). Při prodloužení doby zrání na 90 a 182 dní však nejvyšší pevnosti dosáhly vzorky obsahující pojivo pálené při teplotě 1200°C, nejnižší pak vzorky s pojivem vypáleným na 1000°C (Obr. 5.53 a Příloha VII). U vzorků z radotínských HPV/IV/1 a přídolských vápenců HPV/V/1 dosahovaly u většiny trámčů zrajících 28 a všech 90 a 182 dní nejvyšší pevnosti vzorky s pojivem, které bylo vypáleno při 1100°C a nejnižší s pojivem vypálených na 1000°C (Obr. 5.53 a Příloha VII). U 7 dní zrajících trámčů nebyly tyto závislosti jasně patrné. Celkově velmi nízkých hodnot pevnosti v prostém tlaku pak nabývaly vzorky z kurovických vápenců HV/XI/2 s pojivem páleným při 1000°, 1100° i 1200°C a komerčně vyráběných pojiv NHL 3.5 a NHL 5 (Obr. 5.53 a Příloha VII). U žádného z těchto materiálů nebyla po 90 dnech zrání dosažena hranice pevnosti 5 MPa.



Obr. 5.53. Změny pevnosti v prostém tlaku (v MPa) zkušebních maltových trámčů připravených z dvorecko-prokopských (vzorky HPV/I/3), radotínských (vzorky HPV/IV/1), přídolských (vzorky HPV/V/1) a kurovických vápenců (vzorky HV/XI/2).

### 5.3.2. Pevnost v tahu za ohybu

Měření pevnosti v tahu za ohybu proběhlo podobně jako měření pevnosti v prostém tlaku na trámčích ponechaných v klimatické komoře po dobu 7, 28, 90 a 182 dnů (Obr. 5.54). Získané výsledky naměřených pevností a průměrných pevností v tahu za ohybu jsou uvedeny v Příloze VII.



Obr. 5.54. Změny pevnosti v tahu za ohybu (v MPa) zkušebních maltových trámců připravených z dvorecko-prokopských (vzorky HPV/I/3), radotínských (vzorky HPV/IV/1), přídolských (vzorky HPV/V/1) a kurovických vápenců (vzorky HV/XI/2).

U jednotlivých vzorků bylo možné pozorovat velmi podobné trendy mezi jejich dosaženou pevností v prostém tlaku a v tahu za ohybu. U všech studovaných materiálů došlo po delší době tvrdnutí k nárůstu pevnosti v tahu za ohybu. Nejvyšší průměrná pevnost tak byla zjištěna pro vzorky ponechané v klimatické komoře 182 dní, nejnižší pro vzorky měřené po 7 dnech zrání.

Po 7, 28 i 90 dnech tvrdnutí byla nejvyšší pevnost zjištěna pro vzorky z vypálených přídolských vápenců HPV/V/1 1100°C (0,23; 2,84; a 3,73 MPa) (Obr. 5.54 a Příloha VII). Po 7 dnech byly nejnižší hodnoty naměřeny pro komerčně vyráběná pojiva NHL 3.5 (0,11 MPa), radotínské HPV/IV/1 1200°C (0,12 MPa) a přídolské vápence HPV/V/1 1000°C (0,13 MPa), po 28 dnech pak pro vzorky z kurovických HV/XI/2 1000°C (0,25 MPa) a po 90 dnech taktéž pro vzorky z kurovických vápenců HV/XI/2 1200°C (0,45 MPa) (Obr. 5.54 a Příloha VII). Vzorky z dvorecko-prokopských vápenců HPV/I/3 měly po 182 dnech zrání nejvyšší pevnost, a to 5,83 MPa, nejnižší pevnost měly naopak vzorky z kurovických vápenců HV/XI/2 1200°C (0,49 MPa) (Obr. 5.54 a Příloha VII).

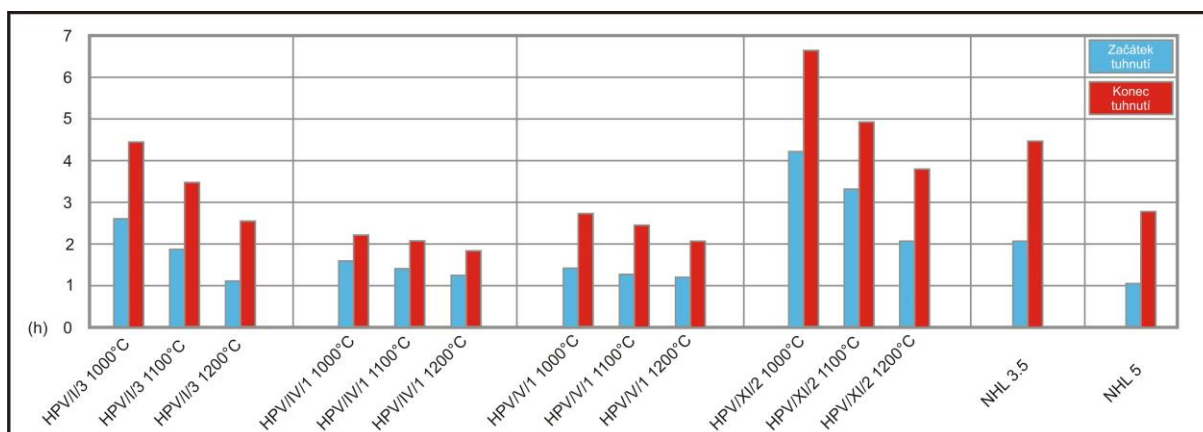
Závislosti mezi teplotou výpalu použitého pojiva a dosaženou pevností v tahu byly obdobné jako v případě pevností v tlaku. Trámce z dvorecko-prokopských vápenců HPV/I/3, jež tvrdly po dobu 7 a 28 dní, vykazovaly nejvyšší hodnoty pevnosti při použití pojiva páleného při teplotě 1000°C, nejnižší pevnost pak při použití pojiva vypáleného při 1200°C (Obr. 5.54 a Příloha VII). Pokud však vzorky zrály 90 nebo 182 dnů, nejvyšší pevnosti dosáhly ty, které byly složeny z pojiva páleného při teplotě 1200°C, nejnižších pak vzorky rozmíchané s pojivem vypáleným na 1000°C (Obr. 5.54 a Příloha VII). Hodnoty pevnosti v tahu za ohybu u vzorků z radotínských HPV/IV/1 a přídolských vápenců HPV/V/1 dosahovaly u většiny trámců zrajících 7 a všech 28, 90 i 182 dní nejvyšších hodnot při použití pojiva páleno při 1100°C (Obr. 5.54 a Příloha VII). Nízkých hodnot pevnosti dosahovaly vzorky z kurovických vápenců HV/XI/2, avšak výrazný nárůst byl zaznamenán pro trámce zrající

90 a 182 s pojivem vypáleným při 1100° a 1200°C. Celkově velmi nízká pevnost v tahu za ohybu byla charakteristická pro vzorky z komerčně vyráběného pojiva NHL 3.5 (Příloha VII).

### 5.3.3. Rychlost a doba tuhnutí zkušebních maltových směsí

Na všech typech pojiv připravených experimentálním výpalem (z dvorecko-prokopských HPV/I/3, radotínských HPV/IV/1, přídolských HPV/V/1 a kurovických vápenců HV/XI/2 vypálených při 1000, 1100 a 1200°C) i komerčně vyráběných hydraulických vápnech (vzorky NHL 3.5 a NHL 5) byly provedeny pomocí Vicatova přístroje zkoušky rychlosti tuhnutí. Experimentálně vypálený materiál byl z důvodu obsahu velmi reaktivního volného vápna, které znemožňovalo provedení zkoušek, ponechány k částečné hydrataci po dobu 50 dní v laboratorních podmínkách (viz kapitola 4.3.4. Stanovení konzistence a rychlosti tuhnutí a tvrdnutí). Souhrnně všechny naměřené hodnoty rychlosti i celkové doby tuhnutí uvádí příloha VII a obr. 5.55 a 5.56.

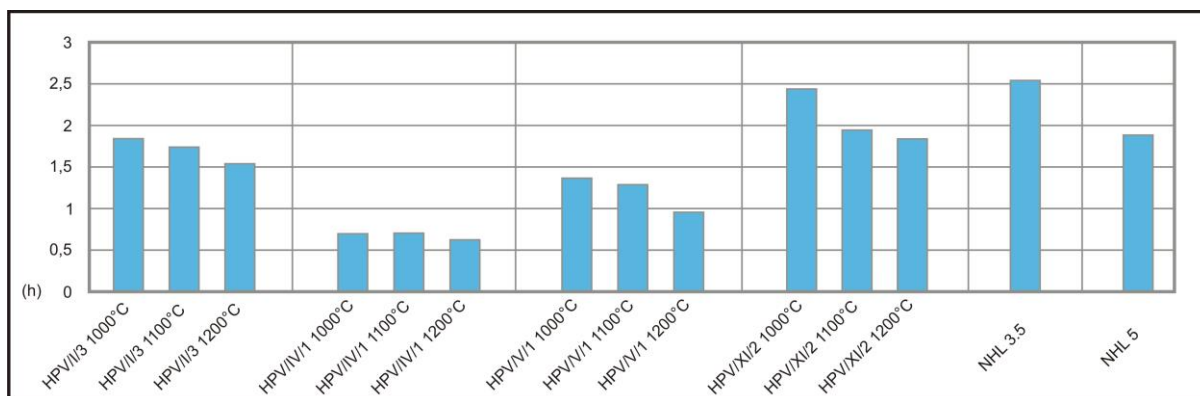
Nejdelší průměrná doba od rozmíchání do začátku tuhnutí byla naměřena pro vzorky z kurovických vápenců HV/XI/2 1000°C (4,4 h), nejkratší naopak pro komerční pojiva NHL 5 (0,9 h) a vzorky z dvorecko-prokopských vápenců HPV/I/3 1000°C (1 h) (Obr. 5.55 a Příloha VII). V průměru nejdelší dobu od rozmíchání směsi do konce tuhnutí pak vykazovaly vzorky z kurovických vápenců HV/XI/2 1000°C (6,8 h), nejkratší pak vzorky z přídolských vápenců HPV/IV/1 1200°C (1,7 h) (Obr. 5.55 a Příloha VII). Celkově nejdelší dobu tuhly vzorky z komerčních pojiv NHL 3.5 (2,5 h) a z kurovických vápenců HV/XI/2 1000°C (2,4 h), nejkratší pak vzorky z přídolských vápenců HPV/IV/1 1200°C (0,6 h) (Obr. 5.56 a Příloha VII).



Obr. 5.55. Graf znázorňující dobu od rozmíchání po začátek tuhnutí (v hodinách – modrá barva) a dobu od rozmíchání po konec tuhnutí (v hodinách – červená barva) pro jednotlivé vzorky studovaných pojiv.

U jednotlivých vzorků vypálených z dvorecko-prokopských (vzorky HPV/I/3), radotínských (vzorky HPV/IV/1), přídolských (vzorky HPV/V/1) a kurovických vápenců (vzorky HV/XI/2) platila nepřímá úměra mezi teplotou výpalu a průměrnou dobou začátku a konce tuhnutí. S nárůstem teploty výpalu docházelo u materiálů k poklesu průměrně dosažené doby do začátku i do konce tuhnutí (Obr. 5.55 a Příloha VII). Stejná nepřímá úměra platila i pro celkovou dobu tuhnutí. Vzorky pálené při nižší teplotě tuhly v průměru delší dobu, s nárůstem teploty se celková doba tuhnutí zkracovala (Obr. 5.56 a Příloha VII).



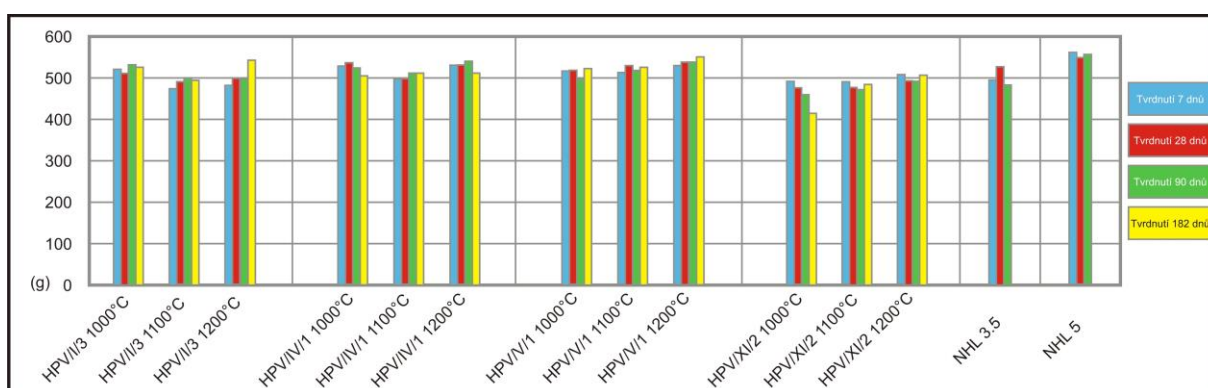


Obr. 5.56. Graf znázorňující celkovou dobu, při níž probíhalo tuhnutí jednotlivých vzorků studovaných pojiv (v hodinách).

### 5.3.4. Hmotnost zkušebních maltových trámců

Hmotnost zkušebních trámců byla měřena vždy po 7, 28, 90 a 182 dnech tvrdnutí. Hmotnost a průměrnou hmotnost zkušebních trámců uvádí příloha VII, průměrná hmotnost zkušebních trámců je pak graficky dokumentována na obr. 5.57.

Hmotnost zkušebních trámců se pohybovala od 411,6 g pro vzorek z kurovických vápenců HV/XI/2 1000°C (měřený po 182 dnech), až po 562,6 g pro vzorek komerčně vyráběného pojiva NHL 5 (měřený po 7 dnech tvrdnutí) (Příloha VII). Nebyla zde patrná žádná výraznější závislost mezi hmotnostmi jednotlivých trámců, typem pojiva, teplotou výpalu či dobou uložení v klimatické komoře (Obr. 5.57).



Obr. 5.57. Průměrné hmotnosti zkušebních trámců jednotlivých vzorků vážené po 7 (modrá), 28 (červená), 90 (zelená) a 182 dnech (žlutá) tvrdnutí (hodnoty v g).

## 6. DISKUSE

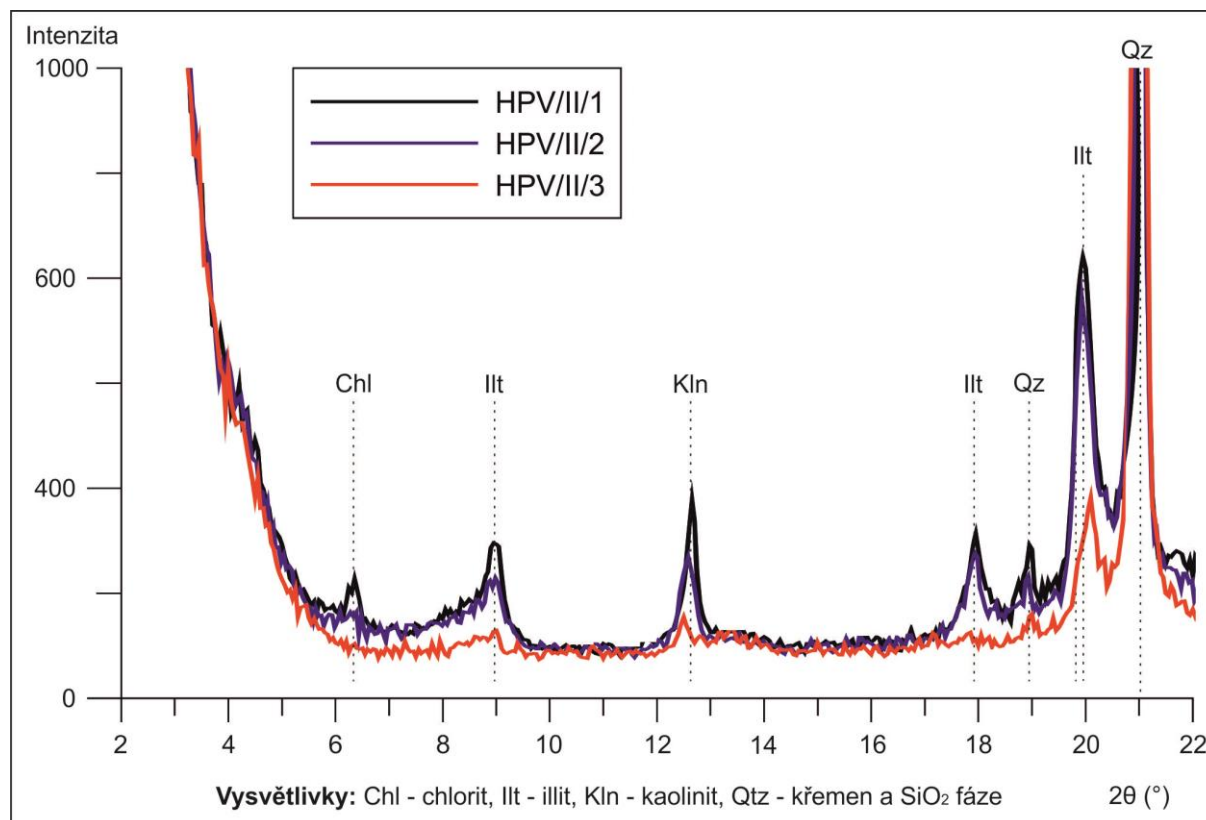
### 6.1. Složení vápenických surovin pro výpal přírodního hydraulického vápna

#### 6.1.1. Mineralogické složení surovin

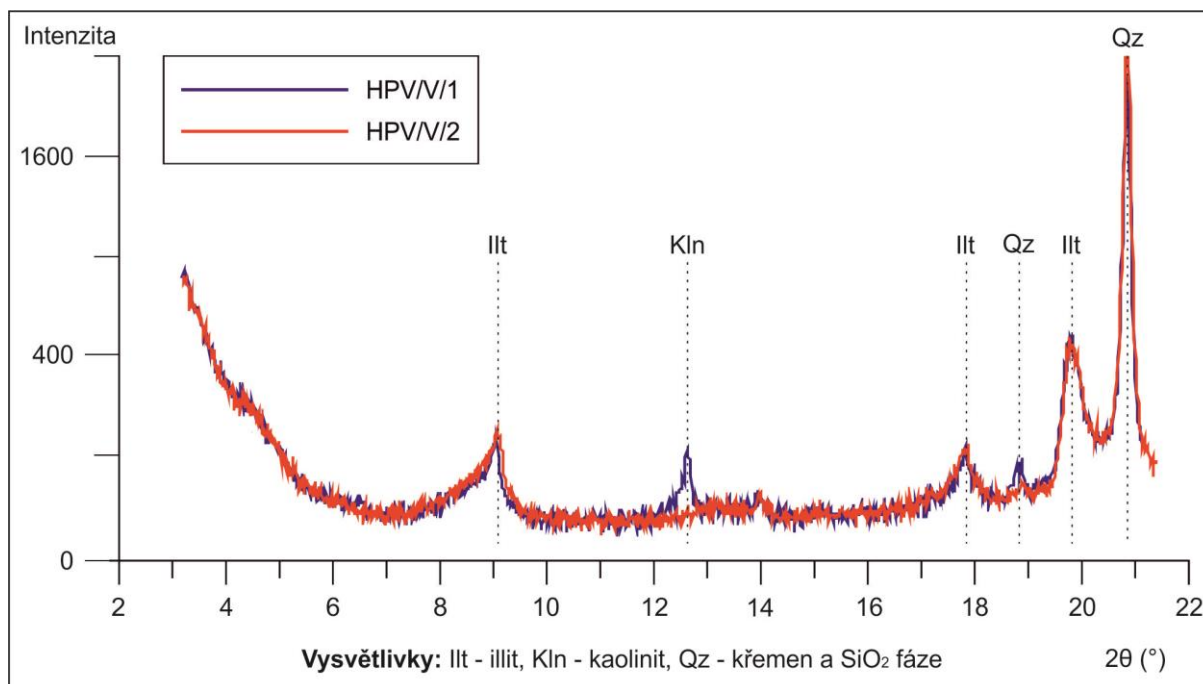
Vznik hydraulických fází při výpalu vápenických nebo cementářských surovin závisí zejména na výchozím složení suroviny nebo surovinové směsi, konkrétně na optimálním poměru mezi karbonátovou a nekarbonátovou složkou. Z karbonátů je důležitý hlavně kalcit, který přináší CaO. V nekarbonátové složce mají největší význam křemitá hmota (zastoupená různými modifikacemi SiO<sub>2</sub>) a hlinitokřemičitany (především fylosilikáty, resp. jílové minerály, případně živce).

U vápenických surovin pro přírodní hydraulické vápno je navíc nutné, aby nekarbonátové fáze byly rozmístěny rovnoměrně v převládající karbonátové hmotě, protože surovina není před výpalem mleta a homogenizována, jak je tomu při výpalu cementářského slínku (Taylor 1997, Dibdin 2008). Na rozdíl od hodnocení cementářských surovin tak v případě vápenických surovin pro výpal přírodního hydraulického vápna hraje důležitou roli podrobné mineralogické studium výchozí suroviny, jakožto doplněk chemického rozboru. Z vhodných metod se pro tento účel nabízí stanovení fázového složení pomocí práškové RTG difrakce i zkoumání pomocí mikroskopických metod, doplněné o přepočty tzv. normativních fází z výsledků chemického rozboru.

Soubor studovaných vápenických surovin obsahoval převládající karbonátovou složku, zastoupenou 65,86–95,47 hm. %, v břidličných vrstvách 34,95–41,72 hm. % (na základě stanovení nerozpustného zbytku). V ní naprosto převládal kalcit, jen minoritně doprovázený dolomit. Naopak nekarbonátová složka (4,53–34,14 hm. %) obsahovala různé formy SiO<sub>2</sub>, doplňované fylosilikáty a živci. Zastoupení hlinitokřemičitanů bylo v jednotlivých typech surovin poměrně proměnlivé, a to jak v případě faciálně odlišných typů vápenických surovin (Obr. 6.1) i vápenců pocházejících ze stejné stratigrafické pozice (Obr. 6.2).



Obr. 6.1. Příklad odlišného zastoupení fylosilikátů (chloritu, kaolinitu a illitu) – ve dvou vzorcích dvorecko-prokopských vápenců (HPV/II/1 a HPV/II/2) a zlíčovského vápence (HPV/II/3) z lomu Kosoň-Hvízďalka. RTG difrakční rozbor práškových vzorků získaných z nerozpustného zbytku studovaných vápenců.



Obr. 6.2. Příklad odlišného zastoupení jílových minerálů – kaolinitu a illitu – ve dvou vzorcích přídolských vápenců (HPV/V/1 a HPV/V/2). RTG difrakční rozbor práškových vzorků získaných z nerozpustného zbytku obou vápenců.

## 6.1.2. Normativní složení a metody jeho výpočtu

### 6.1.2.1. Obecně

Normativní složení hornin je, na rozdíl od modálního složení, založeno na výpočtu kvantitativního zastoupení minerálních fází z celkové chemické analýzy. Do jisté míry se tedy jedná o určité idealizované složení, které může, ale v určitých případech také nemusí, plně odrážet skutečné fázové složení zkoumaného materiálu. Vyjádření množství přítomných fází pomocí normativního složení je využitelné zejména tam, kde velmi jemnozrný charakter horniny neumožňuje stanovit věrohodně modální složení standardními postupy.

Třebaže jsou přepočty na normativní fáze hojně používány v magmatické petrologii již od počátku 20. st. (norma CIPW – Cross et al. 1902), v oblasti sedimentárních hornin se tento přístup k vyjádření zastoupení minerálních fází začal více používat až v 90. letech 20. st., byť je v literatuře ojediněle dokumentován i dříve (Nicholls 1962). Používané výpočetní postupy jsou založeny buď na lineární algebře či výpočetních algoritmech, které v některých případech umožňují částečnou korekci výpočtu pomocí výběru hodnocených minerálních fází nebo jejich skutečného složení (Cohen a Ward 1991, de Caritat et al. 1994, Laube et al. 1996, Paktunc 1998, Rosen a Abbyasov 2003, Posch a Kurz 2007, Kackstaetter 2014).

### 6.1.2.2. Normativní složení studovaných vápenických surovin

Jak již bylo konstatováno výše, studované vápenické suroviny obsahovaly převládající karbonátovou složku s majoritním zastoupením kalcitu. Výsledky výpočtu obsahu karbonátů pomocí algoritmu MINLITH se u jednotlivých vzorků shodovaly s výsledky loužení v HCl a CH<sub>3</sub>COOH, jak dokládají analýzy v přílohách III a IV. Analyzovaný soubor vápenických surovin pak vykazoval určité shodné znaky, ale též poměrně významné odchylky v zastoupení nekarbonátových příměsí. Shodným znakem byl významný podíl křemene a dalších forem SiO<sub>2</sub>, jehož normativní zastoupení dosahovalo 0,75–

18,05 hm. %, v břidličných vrstvách až 39,67 hm. % (vypočteno podle algoritmu MINLITH) (Příloha IV). Další velmi významnou složku představovaly jílové minerály – fylosilikáty, především illit, kaolinit a méně často i chlorit (Příloha IV). Kromě SiO<sub>2</sub> fází a fylosilikátů obsahovaly studované vzorky ještě další minerály, a to draselné i sodné živce (především albit), apatit, pyrit, TiO<sub>2</sub> fáze (rutil/anatas), Fe-oxihydroxidy (hematit) a reliktů organické hmoty (Příloha IV). Jejich příměs však byla ve většině hornin jen akcesorická. Zcela specifické složení měl pak vzorek uherčického vápence (HV/X/1). S ohledem na metamorfni původ této suroviny zde nekarbonátovou složku tvořily převážně silikátové minerály (aktinolit, tremolit, diopsid apod.) (Příloha IV).

Z uvedeného srovnání mineralogického složení bylo dále možné vymezit suroviny s různým poměrem jednotlivých fylosilikátů, a to skupiny s převahou A) illitu, B) kaolinitu, C) s výskytem illitu a kaolinitu nebo D) s přítomností illitu, kaolinitu a chloritu současně. Nejpočetnější skupinu tvořily vápence, v nichž byly zastoupeny všechny tři zmiňované druhy fylosilikátů. K nim patřila většina vzorků přídolských, řeporyjských, dvorecko-prokopských a úpohlavských vápenců (Příloha IV). V těchto horninách obvykle převažoval illit (normativní obsah 3,22–12,54 hm. %), méně časté bylo zastoupení kaolinitu (normativní obsah 1,09–4,21 hm. %) a chloritu (normativní obsah 0,18–1,34 hm. %) (Příloha IV).

Illit a kaolinit představovaly nejvýznamnější fylosilikáty ve vzorcích zlíčovských a kurovických vápenců. Chlorit se v těchto horninách téměř nevyskytoval, jeho zastoupení bylo jen akcesorické (normativní obsah 0,02–0,03 hm. %) (Příloha IV).

Skupina vzorků s převahou kaolinitu nad illitem zahrnovala všechny studované kopaninské vápence a jeden vzorek řeporyjského vápence HPV/VI/4. V těchto horninách sice kaolinit představoval nejčastěji zastoupený fylosilikát, ale jeho převaha nad illitem nebyla vysoká (Příloha IV). Normativní obsah kaolinitu se v těchto vzorcích pohyboval v rozmezí 1,09–1,69 hm. %, zatímco zastoupení illitu nepřesahovalo 1,08 hm. % (Příloha IV).

Illit byl nejhojnějším fylosilikátem ve vzorcích radotínských, kotýských a kosořských vápenců. Jeho normativní zastoupení se v těchto vzorcích pohybovalo v rozmezí 1,24–5,92 hm. % (Příloha IV). Výrazně více illitu obsahovaly vzorky z břidličných vrstev (HPV/IV/2 – 14,11 hm. % a HPV/V/2 – 18,77 hm. %) (Příloha IV). Obsah dalších fylosilikátů byl v těchto horninách zanedbatelný: normativní kaolinit nepřesahoval 0,34 hm. %, resp. 0,57 hm. %; chlorit pak 0,27 hm. %, resp. 0,28 hm. % (v břidličných polohách) (Příloha IV).

### 6.1.2.3. Rozdělení studovaných vápenických surovin dle jejich normativního složení

Soubor studovaných vápenických surovin bylo možné rozdělit do šesti skupin při zohlednění poměrného zastoupení tří nejvýznamnějších složek, a to karbonátové složky (karbonátových minerálů), křemité složky (křemene a SiO<sub>2</sub> fází) a jílových minerálů (fylosilikátů) (Obr. 6.3) a též s přihlédnutím k průměrným hydraulickým vlastnostem dosažených podle chemického složení (Tab. 6.1).

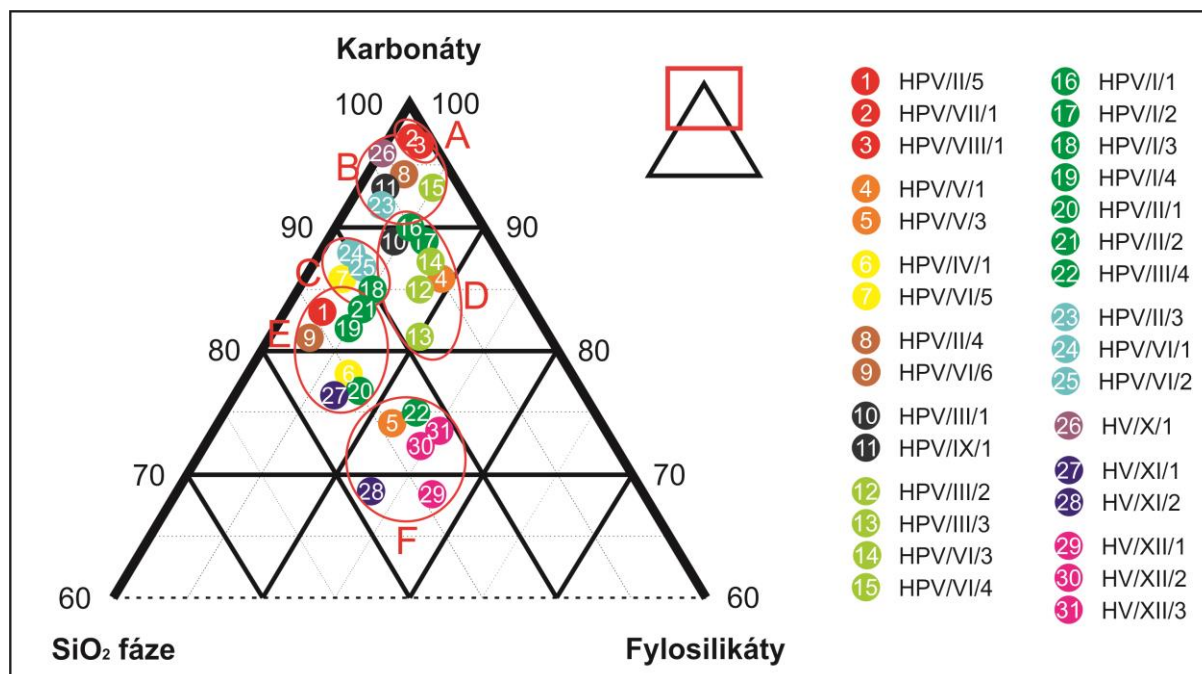
Skupina A) byla reprezentována pouze dvěma typy vápenických surovin s velmi vysokým obsahem karbonátové složky (> 95 hm. %). Ani jednu z těchto surovin však nebylo možné považovat za vhodný materiál k výpalu hydraulických pojiv, jednalo se spíše o suroviny určené pro výrobu vzdušného vápna (Obr. 6.3).

Do skupiny B) náležely vápenické suroviny s obsahem karbonátové složky 90–95 hm. % a s převažujícím slabě (ojediněle až středně) hydraulickým charakterem. V této skupině byly zastoupeny vápence jak s převahou křemité složky, tak i s vyšším podílem fylosilikátů (Obr. 6.3).



Skupiny C) a D) zahrnovaly středně hydraulické suroviny s obsahem 80–90 hm. % karbonátové složky a s převahou křemité příměsi nad fylosilikáty (C), případně relativně vyrovnaným poměrem křemité složky a fylosilikátů (D). (Obr. 6.3).

Do skupiny E) byly zahrnuty silně hydraulické suroviny s převahou křemité složky. Skupinu F) pak tvořily velmi silně hydraulické suroviny s relativně vyrovnaným poměrem křemité složky a fylosilikátů (Obr. 6.3).

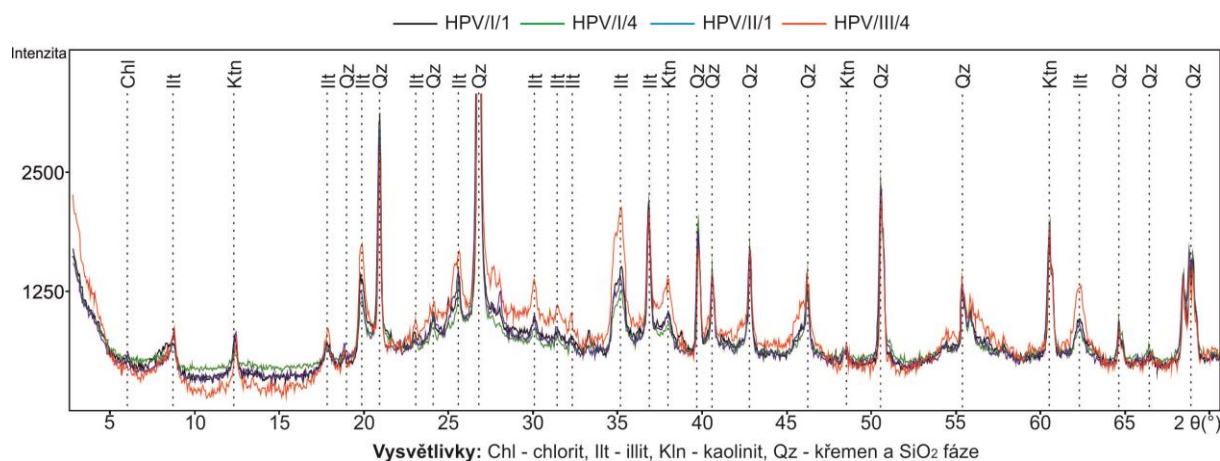


Obr. 6.3. Část ternárního diagramu zachycující poměr karbonátů (karbonátových minerálů), křemene (SiO<sub>2</sub> forem) a fylosilikátů (jílových minerálů) pro jednotlivé vzorky studovaných vápenců s vyznačenými oblastmi A, B, C, D, E a F sdružující suroviny se vzájemně blízkým mineralogickým složením. Pozn. do diagramu nebyly zahrnuty vzorky vápničných břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2.

#### 6.1.2.4. Srovnání vápenických surovin z historických a v současnosti těžných lomů

Porovnání výsledků rozborů vápenických surovin pocházejících z historických a v současnosti těžných ložisek potvrdilo, že se tyto suroviny výrazně neliší v přítomnosti jednotlivých minerálních fází. Existuje však mezi nimi poměrně značná variabilita v kvantitativním zastoupení přítomných minerálů, především pak v obsahu karbonátové a nekarbonátové složky, které výrazně ovlivňují stupeň dosažených hydraulických vlastností.

Velmi podobné kvalitativní složení dobře dokumentují záznamy z práškového RTG difrakčního rozboru dvorecko-prokopských vápenců z historického lomu Branické skály (HPV/I/1 a HPV/I/4) a v současnosti těžných ložisek Kosoř-Hvízd'alka (HPV/II/1 a HPV/II/2) a Radotín-Špička (HPV/III/4) (Obr. 6.4). Tento typ vápenců byl prokazatelně využíván při výrobě hydraulického vápna v okolí Prahy již ve středověku (Svoboda et al. 1957, Kovanda et al. 2001). V současnosti jsou však dvorecko-prokopské vápence těženy pouze pro cementářské účely. Jak dokládají chemické analýzy i výpočty normativního složení pomocí algoritmu MINLITH, kvantitativní zastoupení jednotlivých minerálů se vzorcích značně lišilo (Příloha IV). Celkově tak platí, že v současnosti dostupné, těžené a zpracovávané dvorecko-prokopské vápence obsahují vyšší podíl nekarbonátových příměsí a dosahují tak silnějších hydraulických vlastností, než studované suroviny z historických lomů (Příloha IV).



Obr. 6.4. Mineralogické složení vzorků dvorecko-prokopských vápenců HPV/II/1, HPV/II/4, HPV/II/1 RTG difrakční rozbor práškových vzorků získaných z nerozpustného zbytku (louženo v HCl).

Současný trend ve využívání surovin s vyšším podílem nekarbonátových příměsí je tedy dobře patrný z provedených analytických rozborů (Obr. 6.3). Nízké zastoupení karbonátové složky mají 4 typy v současnosti využívaných cementářských surovin (dvorecko-prokopské vápence HPV/III/4 a úpohlavské vápence HV/XII/1, HV/XII/2 a HV/XII/3) (Obr. 6.3). Obsah karbonátové složky pod 90 % byl pak charakteristický pro dalších 10 vápenických surovin, pocházejících z těžených ložisek či nedávno uzavřených provozů (Obr. 6.3).

#### 6.1.2.5. Srovnání metod výpočtu normativního složení

Z dostupných výpočetních postupů byly v této práci využity dva: MINLITH (Rosen et al. 2000, 2004, Rosen a Abbyasov 2003) a SEDMIN (Kackstaetter 2014). Kromě těchto dvou postupů, poskytujících komplexní hodnocení fázového složení byla ještě zkoušena metodika výpočtu dle Miche et al. (2013).

Ačkoli výpočty obsahu normativního kalcitu a normativního dolomitu podle algoritmu MINLITH, SEDMIN a podle Miche et al. (2013) vycházely ze stejných hodnot oxidů získaných silikátovou analýzou, výsledky se v některých případech lišily i o jednotky % (Příloha IV). Obecně platilo, že vyšších hodnot obsahu karbonátů vykazoval výpočet podle Miche et al. (2013) (Příloha IV). To bylo pravděpodobně zapříčiněno rozdílným způsobem výpočtu, kdy algoritmus používaný Miche et al. (2013) připisuje převážnou část přítomného CaO karbonátovým minerálům, zatímco algoritmus MINLITH předpokládá podíl CaO i v nekarbonátových složkách.

Tento předpoklad potvrdily i výsledky výpočtu teoretického nerozpustného zbytku podle Miche et al. (2013). Teoreticky vypočtené hodnoty byly řádově o několik hm. % vyšší, než skutečné výsledky z laboratorních měření (Příloha III). Bylo tak patrné, že algoritmus vyvinutý Miche et al. (2013) připisoval studovaným vzorkům vyšší zastoupení karbonátů, než tomu bylo ve skutečnosti. Rozptyl dat získaných výpočtem podle Miche et al. (2013) byl výrazně vyšší, než v případě dat získaných pomocí algoritmu MINLITH. Výpočet obsahu normativních minerálů je tedy přesnější s využitím algoritmu MINLITH. Platí však, že uvedené přepočty vyjadřují pouze normativní zastoupení jednotlivých minerálů. Proto je nutné na tyto výsledky nahlížet jako na pomocný nástroj k dalším metodám mineralogického rozboru.

### 6.1.3. Souvislost hydraulicity odvozené z chemického rozboru s mineralogickým složením

Při výrobě přírodního hydraulického vápna má, vzhledem k jeho způsobu výpalu, zásadní vliv složení původní suroviny (Taylor 1997, Eckel 2005). Hydraulický charakter se zpravidla odvozuje od přítomných hlavních hydraulických oxidů ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{MnO}$ ) a jejich poměru s  $\text{CaO}$ , případně i  $\text{MgO}$ . Zatímco u cementářské suroviny je optimálního poměru dosahováno vytvářením umělých surovinových směsí a jejich mletí před výpalem, pro přírodní hydraulické vápno či přírodní cement musí být tyto složky (vázané v příslušných horninotvorných minerálech) přítomny již ve vlastní surovině.  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$  jsou nejvíce zastoupeny v karbonátových minerálech, hydraulické oxidy převažují v nekarbonátové složce, jejíž zastoupení lze stanovit odloužením karbonátové složky pomocí různých druhů kyselin ( $\text{HCl}$  nebo  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) a získat tak nerozpustný zbytek. Hydraulická vápenická surovina by potom měla být přímo úměrná obsahu nerozpustného zbytku, což výsledky této práce v principu potvrzují (Obr. 6.5).

Vápence s nízkým obsahem nerozpustného podílu (do 15 hm. %) odpovídaly vápenickým surovinám se slabě, maximálně středně hydraulickými vlastnostmi (Obr. 6.5). V těchto vzorcích bylo vždy zastoupeno nízké množství hydraulických oxidů ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{MnO}$ ), vysoký byl naopak obsah  $\text{CaO}$ , případně  $\text{MgO}$ , které byly nejčastěji přítomny v karbonátových minerálech (Příloha IV). Nízké zastoupení nerozpustného zbytku a slabé hydraulické vlastnosti byly typické pro kotýské (HPV/II/4), dvorecko-prokopské (HPV/I/1 a HPV/I/2), zlíčovské (HPV/II/3) a řeporyjské vápence (HPV/VI/4) (Obr. 6.5). Vzorky kopaninských vápenců (HPV/VII/1 a HPV/VIII/1) pak bylo možné klasifikovat jako suroviny bez hydraulických vlastností (Obr. 6.5 a Příloha IV).

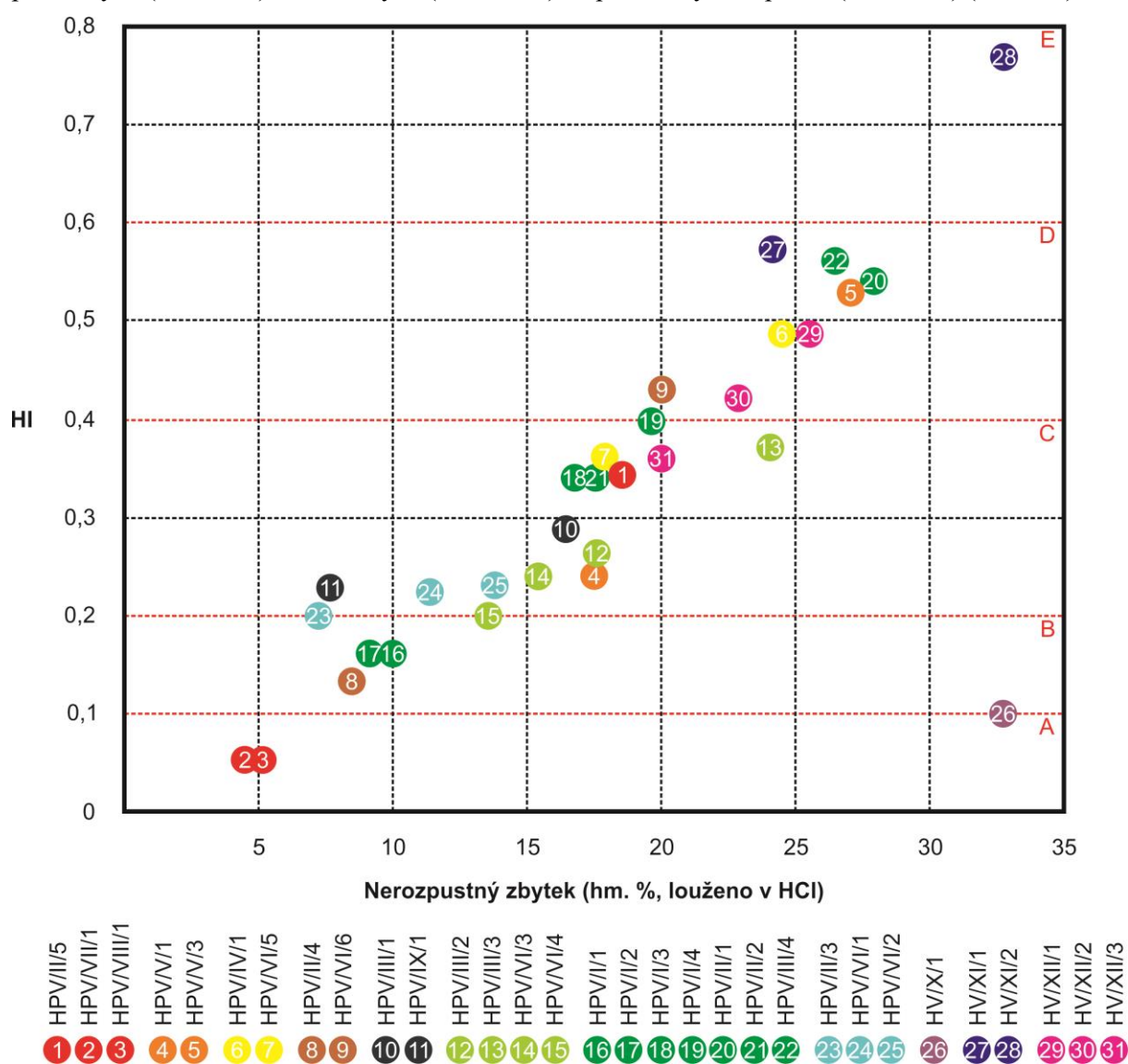
Velmi slabou hydraulicitu měl i vzorek uherčického vápence, u něhož byl ale zjištěn vysoký podíl nerozpustného zbytku (32,81 hm. %, resp. 33,31 hm. %) (Příloha IV). Tento fakt bylo možné vysvětlit rozdílným mineralogickým složením, které se lišilo od ostatních typů studovaných vápenců. Vysoký obsah nerozpustného zbytku byl pravděpodobně způsoben vysokým podílem silikátů, obsahujících  $\text{CaO}$  či  $\text{MgO}$  (aktinolitu, tremolitu apod.), které byly vůči působení kyselin rezistentní. Naopak při výpočtech hydraulických vlastností byl brán v potaz celkový obsah  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$  zjištěný silikátovou analýzou. Nebylo tak možné rozlišit, jak velký podíl těchto oxidů byl součástí nerozpustných minerálů či součástí odloužených karbonátů. Výsledky výpočtu hydraulických vlastností ale pravděpodobně odpovídaly skutečným hydraulickým vlastnostem tohoto vápence, neboť zmiňované silikátové minerály při výpalu nereagují s karbonátovými složkami a nepředstavují tak zdroj hydraulických oxidů. Tyto minerální fáze obvykle vytvářejí nedopal (reziduum po výpalu), který výrazně neovlivňuje hydraulické chování vypáleného produktu.

Ve vzorcích s vyšším zastoupením nerozpustného zbytku (nad 15 hm. %) byl naopak obsah hydraulických oxidů vyšší. Tyto suroviny se pak podle příslušných indexů a modulů vyznačovaly minimálně střední, obvykle ale silnou až velmi silnou hydraulicitou (Obr. 6.5 a Příloha IV). Zmiňované vlastnosti byly typické pro vzorky kopaninských (HPV/II/5), předolských (HPV/V/3), radotínských (HPV/IV/1 a HPV/VI/5), kotýských (HPV/VI/6), řeporyjských (HPV/III/3), většinu dvorecko-prokopských (HPV/I/3, HPV/I/4, HPV/II/1 a HPV/III/1) a všech kurovických (HV/XI/1 a HV/XI/2) a úpohlavských vápenců (HV/XII/1, HV/XII/2, HV/XII/3) (Obr. 6.5 a Příloha IV).

V případě vyjádření vztahu nekarbonátové složky (získané výpočtem pomocí algoritmu MINLITH) a dosažené hydraulicity (HI) platila stejná přímá úměra obsahu nekarbonátového materiálu a nárůstu dosažených hydraulických vlastností, jako v případě zahrnutí nerozpustného zbytku získaného loužením v kyselinách (Příloha IV). Celkový rozptyl takto získaných dat byl nízký. To svědčilo o poměrně přesném výpočtu normativního mineralogického složení pomocí algoritmu MINLITH. Naopak při využití obsahu teoretického rezidua získaného pomocí výpočtu Miche et al. (2013) byl rozptyl dat při vyjádření vztahu s HI výrazně vyšší (Příloha IV). Algoritmu výpočtu teoretického nerozpustného zbytku podle Miche et al. (2013) tak lze přisuzovat nižší přesnost (viz též kapitola 6.1.2.4.).

Jak dokazují dosavadní studie, vliv jednotlivých minerálů na výslednou hydraulicitu surovin je rozdílný. Podle Müllera (2005) patří k minerálním fázím, které nejvíce ovlivňují hydraulické vlastnosti vápenců, křemen (různé formy SiO<sub>2</sub>) a fylosilikáty – jílové minerály (illit, kaolinit, chlorit a montmorillonit). Na hydraulicitu vápenických surovin mají dále vliv křemičitany s tzv. pucolánovými vlastnostmi, tj. s obsahem amorfního SiO<sub>2</sub> (Lanas et al. 2004).

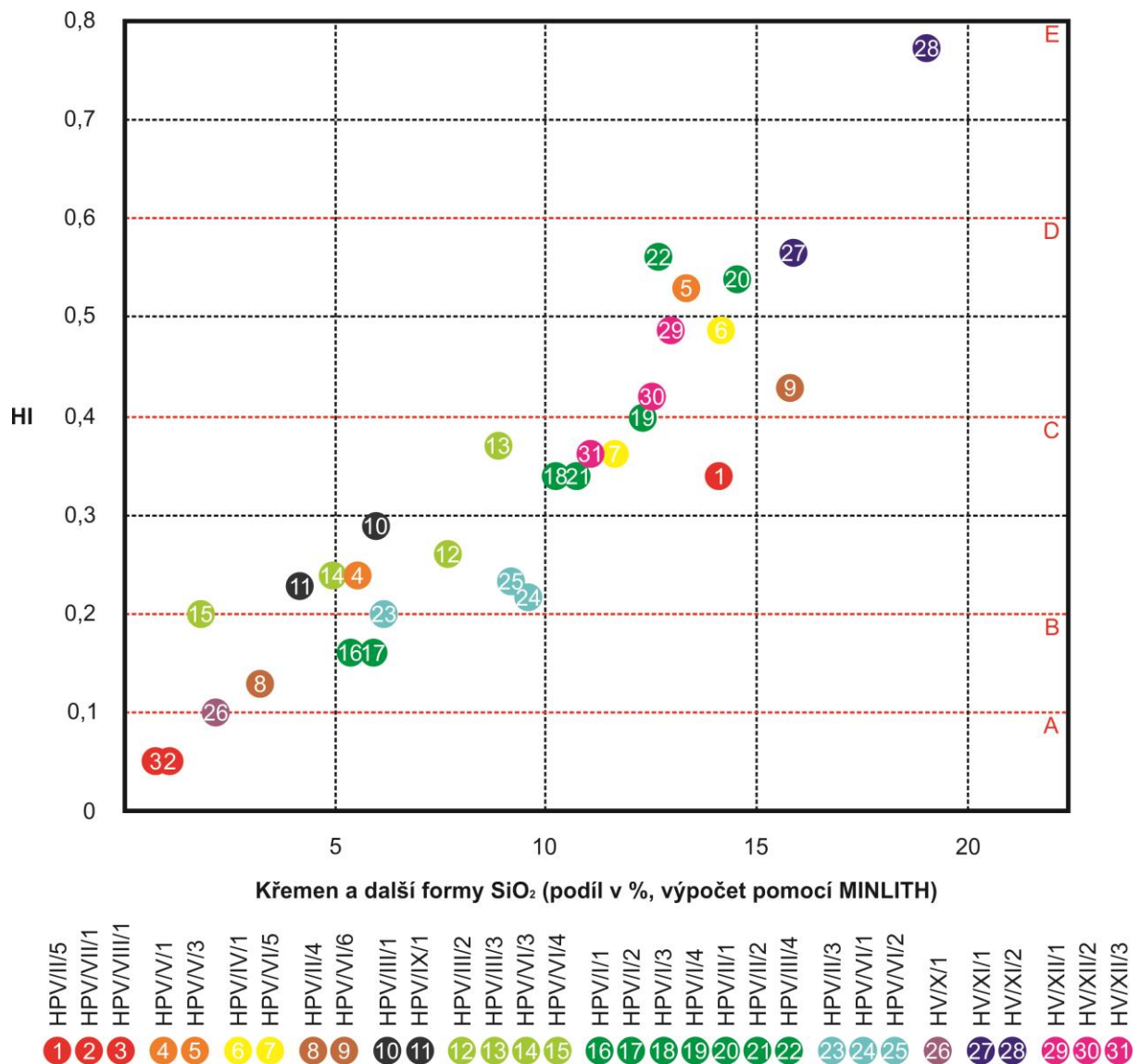
Výskyt křemene a dalších forem SiO<sub>2</sub> byl charakteristický pro všechny studované suroviny (Příloha III). Vzhledem ke svému hojnému zastoupení tato složka vždy výrazně ovlivňovala mírou dosažených hydraulických vlastností. Platilo, že s narůstajícím podílem křemene a SiO<sub>2</sub> úměrně narůstal stupeň dosažené hydraulicity. Tento fakt byl názorně dokumentován hodnotami HI, CI, VI a C<sub>s</sub> (Příloha IV) i grafickou korelací mezi obsahem křemene (SiO<sub>2</sub>) s HI v jednotlivých vzorcích na obr. 6.6, kde byl patrný i nízký rozptyl vypočítaných hodnot. Vysoký podíl křemene a dalších SiO<sub>2</sub> forem a s ním související vysoký stupeň dosažené hydraulicity byl charakteristický především pro vzorky kurovických (HV/XI/1 a HV/XI/2), dvorecko-prokopských (HPV/II/1 a HPV/III/4), přídolských (HPV/V/3), radotínských (HPV/IV/1) a úpohlavských vápenců (HV/XII/1) (Obr. 6.6).



Obr. 6.5. Vztah mezi zastoupením nerozpustného zbytku (hm. %, louženo v HCl) a dosaženými hydraulickými vlastnostmi (vyjádřenými pomocí hydraulického indexu – HI) pro jednotlivé vzorky studovaných vápenických surovin (bez vzorků vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2). Vyznačený rozsah HI odpovídá vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým surovinám (E).



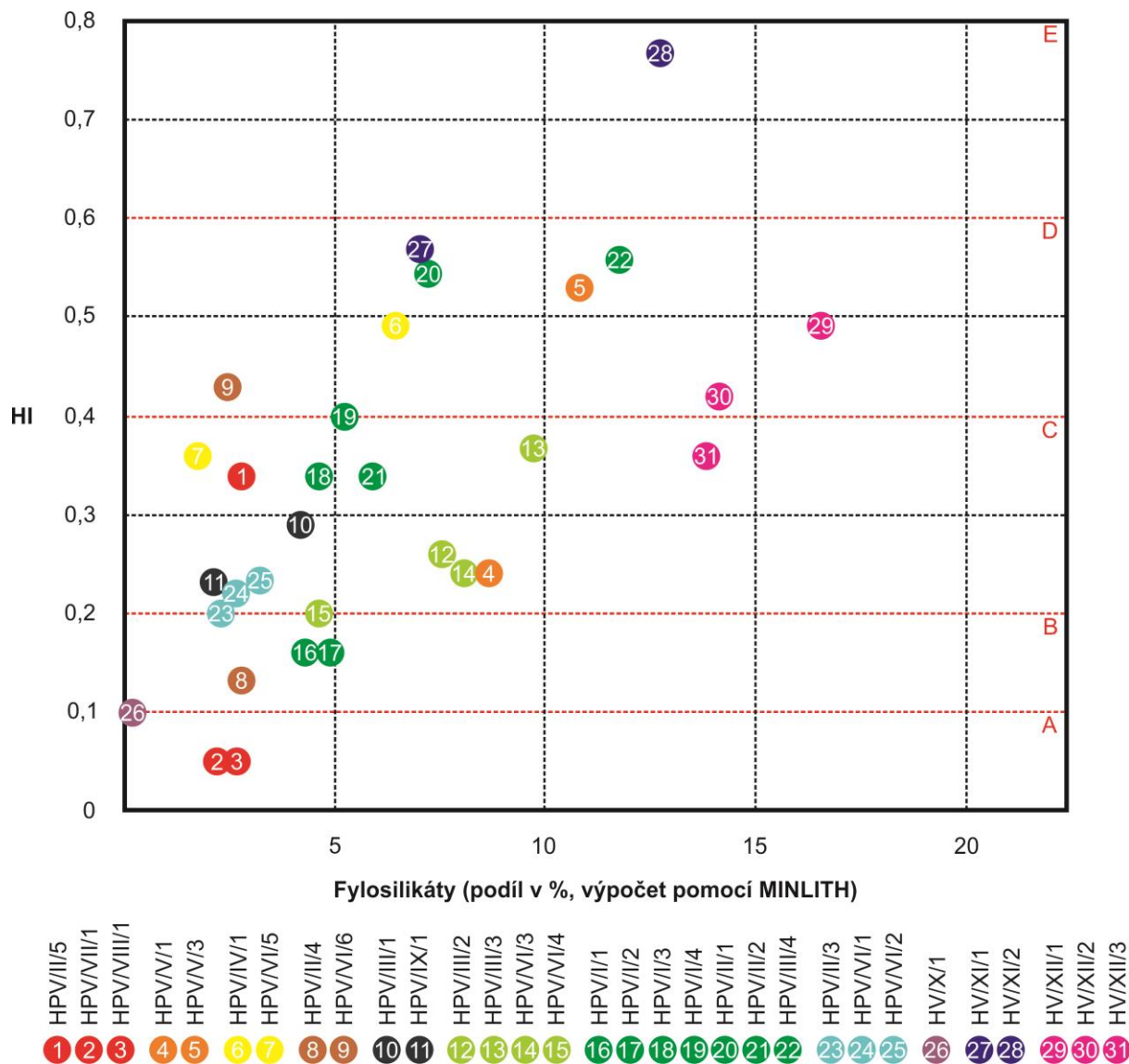
Rozdílný vliv nekarbonátových příměsí na výslednou hydraulicitu dokládá i výše zmiňovaný vztah mezi zastoupením nerozpustného zbytku a hydraulickým indexem (HI) (Obr. 6.5). Vzorky HPV/IX, HPV/II/3, HPV/VI/1 a HPV/V/1 zde vykazovaly velmi podobnou (HI = 0,22–0,24) a vzorky HPV/II/3 a HPV/VI/4 stejnou míru hydraulických vlastností (HI = 0,2). Tyto suroviny však měly poměrně rozdílný obsah nerozpustného zbytku získaného loužením v HCl (od 4,93 % do 7,33 hm. %). To bylo možné vysvětlit rozdíly v mineralogickém složení nerozpustného zbytku (Příloha III) a různým vlivem jednotlivých minerálních fází na dosaženou hydraulicitu. U těchto vzorků platilo, že při zachování stejné míry hydraulicity (HI = 0,20–0,24) docházelo k nárůstu obsahu nerozpustného zbytku především v důsledku variací v zastoupení křemene a fylosilikátů (illitu a kaolinitu) (Příloha IV).



Obr. 6.6. Vztah mezi obsahem křemene a dalších forem SiO<sub>2</sub> (podíl v %, výpočet pomocí MINLITH) a dosaženými hydraulickými vlastnostmi (vyjádřenými pomocí hydraulického indexu – HI) pro jednotlivé vzorky studovaných vápenických surovin (bez vzorků vápnitých břidlic HPV/IV/2 a HPV/V/2). Vyznačený rozsah HI odpovídá vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým surovinám (E).

Obsah fylosilikátů – jílových minerálů (illitu, kaolinitu a chloritu) byl ve vzorcích studovaných vápenických surovin značně variabilní (Příloha III), čemuž odpovídá i velký rozptyl hodnot ve vztahu k hydraulicitě (Obr. 6.7). Z jednotlivých fylosilikátů pak představoval illit nejhojněji zastoupený jílový minerál. Jednalo se tak o nejvýznamnější zdroj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a minoritní Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a SiO<sub>2</sub>. V případě jeho

přítomnosti v surovině se projevil srovnatelný vliv  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na hydraulické vlastnosti, jako v případě zastoupení  $\text{SiO}_2$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se však ve všech vzorcích vyskytovalo v nižších koncentracích, než převažující  $\text{SiO}_2$  (Příloha IV). I přes to illit představoval minerální fázi, která výrazně ovlivnila dosaženou míru hydraulických vlastností, a to především u přídolských, řeporyjských, dvorecko-prokopských, kurovických a úpohlavských vápenců (Příloha IV).



Obr. 6.7. Vztah mezi obsahem fylosilikátů – jílových minerálů (podíl v %, výpočet pomocí MINLITH) a dosaženými hydraulickými vlastnostmi (vyjádřeny pomocí hydraulického indexu – HI) pro jednotlivé vzorky studovaných vápenických surovin (bez vzorků vápnitých břidelic HPV/IV/2 a HPV/V/2). Vyznačený rozsah HI odpovídá vzdušným (A), slabě hydraulickým (B), středně hydraulickým (C), silně hydraulickým (D) a velmi silně hydraulickým surovinám (E).

Kaolinit představoval (podobně jako illit) zdroj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$ . Jeho přítomnost výraznější měrou ovlivnila dosažené hydraulické vlastnosti u všech kopaninských, přídolských, řeporyjských, dvorecko-prokopských, kurovických a úpohlavských vápenců (Příloha IV).

Ostatní minerální fáze tvořily jen vedlejší či akcesorické příměsi. Nepodílely se významnějším způsobem na hydraulických vlastnostech studovaných surovin, představovaly pouze zdroje dalších oxidů ( $\text{K}_2\text{O}$  – draselné živce,  $\text{Na}_2\text{O}$  – sodné živce,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – Fe-oxihydroxydy), či byly minoritními zdroji  $\text{CaO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Příloha IV).

Dosažené výsledky tak jasně dokumentují spojitost mineralogického složení, obsahu nerozpustného zbytku a přítomných oxidů s hydraulickými vlastnostmi studovaných vápenických surovin.

#### 6.1.4. Porovnání petrografických a technologických klasifikací vápenických surovin

Vápence patří spolu s dolomity mezi karbonátové horniny, jež nacházejí široké uplatnění v řadě průmyslových aplikací (Freas et al. 2006). K jednomu z nejvýznamnějších patří právě výroba stavebních pojiv, jejichž suroviny jsou poté označovány jako vápenické nebo cementářské. Pro průmyslové využití karbonátových hornin je zásadní zejména jejich mineralogické a chemické složení, jež ovlivňuje i klasifikaci těchto hornin.

Rozmach využití vápenců v průmyslových aplikacích během 20. století se podepsal i na zvýšeném zájmu pro jejich podrobnější klasifikaci, která by měla odrážet jak podmínky vzniku a výskytu, tak i složení a potenciální využití. Právě v těchto dvou aspektech pohledu se však přístupy ke klasifikaci vápenců rozcházejí. Přístup první, blízký geologii, vyústil ve formulování několika velmi podrobných klasifikačních petrografických schémat (např. Dunham 1962, Folk 1959, 1962), která se zabývají téměř výlučně karbonátovou složkou. Význam tohoto přístupu spočívá zejména v pochopení vazby mezi vnitřní stavbou karbonátových hornin a různými typy prostředí, v nichž mohou vznikat. Značně také přispívají k vyhledávání a průzkumu ropo- a plynonosných prostředí v sedimentárních pánvích.

Při využití karbonátových hornin v různých průmyslových aplikacích naopak hraje významnou roli nejenom celkový obsah karbonátové a nekarbonátové složky, ale také jejich látkové složení. Zatímco podle petrografických kritérií jsou za karbonátové horniny označovány všechny, jež obsahují více než 50 obj. % karbonátové složky (zejména kalcit, případně dolomit), v technologii výroby stavebních pojiv mají význam vápence obsahující zpravidla nad 75 obj. kalcitu, někdy i dolomitu. Navíc obsah karbonátové složky ovlivňuje konkrétní využití – vápence s obsahem karbonátové složky mezi 75 až 90 % (někdy až 95 %) slouží k výrobě umělých hydraulických pojiv (tj. výpal cementářského slínku), vápence s obsahem karbonátové složky 95 (příp. 90) až 98 % jsou využitelné pro výpal vzdušných pojiv (vápno). Obsahy kalcitu nad 98 obj. % naznačují vápence velmi čisté, nad 99 obj. % superčisté, které by měly být využívány zejména pro plniva.

V moderní technologii výroby hydraulických pojiv – tj. výpalu cementářského slínku má rozhodující vliv chemické složení suroviny, které se v případě nevhodného poměru hlavních oxidů koriguje tzv. cementářskými korekcemi. Vlastní mineralogické složení zdrojové suroviny, zejména pak poměr mezi křemitou a jílovitou hmotou v cementářských surovinách je vedlejší.

Naproti tomu u surovin pro výrobu přírodního hydraulického vápna nebo přírodního cementu je problematika fázového složení nekarbonátové složky a vzájemného poměru mnohem významnější. I z tohoto důvodu byla v této práci věnována zvýšená pozornost porovnání různých klasifikačních přístupů, které výše zmíněný aspekt zohledňují.

Jak vyplynulo ze zařazení jednotlivých vzorků, klasifikace podle Folka (1959, 1962) i Dunhama (1962) nepředstavovala vhodný nástroj pro zhodnocení vápenců z pohledu jejich využitelnosti k výrobě stavebních pojiv (Tab. 6.1). Tyto klasifikace, založené na petrografických vlastnostech vápenců, nezohledňují chemické složení, které představuje zásadní měřítko pro hodnocení dosažené hydraulicity. Platilo tak, že vápence klasifikované podle Folka (1959, 1962) jako mikritické či biomikritické nabývaly podle HI a CI slabě, ale i silně hydraulických vlastností (Tab. 6.1).

Tab. 6.1. Zařazení jednotlivých vzorků vápenců do skupin podle klasifikace Folka (1959, 1962), Dunhama (1962), Mišíka et al. (1958), Ruchina (1958) a Corrense (1939) s průměrným stupněm dosažené hydraulicity (podle HI a CI). Zkratky použité v klasifikacích: Folk (1959, 1962) mikrit. – mikritický v., biomikrit. – biomikritický v., biosparit. – biosparitový v.; Mišík et al. (1958) vápenec (čistý), slab. křem. vápenec – slabě křemitý vápenec, slab. křem. slab. jíl. v. – slabě křemitý slabě jílovitý vápenec, slab. křem. střed. jíl. v. – slabě křemitý středně jílovitý vápenec, sil. křem. slínovec – silně křemitý slínovec; Correns (1939): vzduš. váp. – vzdušné vápno, HV – hydraulické vápno, PC – přírodní cement, OPC – portlandský cement.

Vzorek	Folk (1959, 1962)	Dunham (1962)	Mišík et al. (1958)	Ruchin (1958)	Correns (1939)	Průměrná hydrauličita
kopaninské vápence						
HVP/II/5	biomikrit.	wackestone	slab. křem. vápenec	křemitý v.	HV	Střední
HVP/VII/1	biomikrit.	packstone	vápenec (čistý)	jílovitý v.	vzduš. váp.	nehydraul.
HVP/VIII/1	biomikrit.	packstone	vápenec (čistý)	jílovitý v.	vzduš. váp.	nehydraul.
přídolské vápence						
HVP/V/1	mikrit.	mudstone	slab. křem. slab. jíl. v.	křemitý v.	HV	střední
HVP/V/2	mikrit.	mudstone	sil. křem. slínovec	křemitý v.	OPC	váp. břidlice
HVP/V/3	mikrit.	mudstone	slab. křem. slab. jíl. v.	křemitý v.	PC	silná
radotínské vápence						
HVP/IV/1	mikrit.	mudstone	slab. křem. slab. jíl. v.	křemitý v.	HV	silná
HVP/IV/2	mikrit.	mudstone	sil. křem. slínovec	křemitý v.	OPC	váp. břidlice
HVP/VI/5	mikrit.	mudstone	slab. křem. vápenec	křemitý v.	HV	střední
kotýské vápence						
HVP/II/4	biosparit.	grainstone	vápenec (čistý)	jílovitý v.	vzduš. váp.	slabá
HVP/VI/6	biosparit.	grainstone	slab. křem. vápenec	křemitý v.	HV	silná
kosořské vápence						
HVP/III/1	mikrit.	wackestone	slab. křem. slab. jíl. v.	jílovitý v.	HV	střední
HPV/IX/1	mikrit.	wackestone	slab. křem. vápenec	křemitý v.	vzduš. váp.	střední
řeporyjské vápence						
HVP/III/2	biomikrit.	wackestone	slab. křem. slab. jíl. v.	jílovitý v.	HV	střední
HVP/III/3	biomikrit.	wackestone	slab. křem. slab. jíl. v.	jílovitý v.	HV	střední
HPV/VI/3	biomikrit.	wackestone	slab. křem. slab. jíl. v.	jílovitý v.	HV	střední
HVP/VI/4	biomikrit.	wackestone	slab. jíl. vápenec	jílovitý v.	HV	střední
dvorecko-prokopské vápence						
HPV/I/1	biomikrit.	mudstone	slab. křem. vápenec	křemitý v.	vzduš. váp.	slabá
HPV/I/2	biomikrit.	mudstone	slab. křem. slab. jíl. v.	křemitý v.	vzduš. váp.	slabá
HPV/I/3	biomikrit.	wackestone	slab. křem. slab. jíl. v.	křemitý v.	HV	střední
HPV/I/4	biomikrit.	wackestone	slab. křem. slab. jíl. v.	křemitý v.	HV	silná
HVP/II/1	biomikrit.	mudstone	slab. křem. slab. jíl. v.	křemitý v.	PC	silná
HVP/II/2	biomikrit.	mudstone	slab. křem. slab. jíl. v.	křemitý v.	HV	silná
HVP/III/4	biomikrit.	wackestone	slab. křem. slab. jíl. v.	jílovitý v.	PC	silná
zlíchovské vápence						
HVP/II/3	biomikrit.	wackestone	slab. křem. vápenec	křemitý v.	vzduš. váp.	střední
HPV/VI/1	biosparit.	grainstone	slab. křem. vápenec	křemitý v.	HV	střední
HPV/VI/2	biosparit.	grainstone	slab. křem. vápenec	křemitý v.	HV	střední
uherčický krystalický vápenec						
HPV/X/1	-	crystalline	vápenec (čistý)	křemitý v.	PC	slabá
kurovické vápence						
HV/XI/1	biomikrit.	mudstone	slab. křem. slab. jíl. v.	křemitý v.	HV	silná
HV/XI/2	biomikrit.	mudstone	slab. křem. střed. jíl. v.	křemitý v.	PC	silná
úpohlavské vápence						
HV/XII/1	biomikrit.	mudstone	slab. křem. střed. jíl. v.	jílovitý v.	PC	silná
HV/XII/2	biomikrit.	mudstone	slab. křem. střed. jíl. v.	jílovitý v.	HV	silná
HV/XII/3	biomikrit.	mudstone	slab. křem. střed. jíl. v.	jílovitý v.	HV	silná



Při využití klasifikace zavedené Dunhamem (1962) a porovnáním hydraulických vlastností dosažených jednotlivými vzorky (reprezentovanými hodnotami HI a CI) pak obvykle platilo, že středně silných hydraulických vlastností nabývaly vápence klasifikované jako wackestone až grainstone, naopak silné hydraulicity dosahovaly obvykle suroviny označované jako mudstone.

Klasifikace zavedená Mišíkem et al. (1958) pak komplexně popisuje složení surovin na základě obsahu kalcitové složky (reprezentované celkovým obsahem kalcitu), křemité složky (křemene) a jílových minerálů (zde vycházejících z výpočtů podle algoritmu MINLITH) (Příloha IV). Nejčteněji zastoupenou skupinu představovaly mezi studovanými horninami slabě křemité a slabě křemité slabě jílovité vápence. Podobně jako z klasifikace Folka (1959, 1962) a Dunhama (1962) ale nebylo možné ani z klasifikace podle Mišíka et al. (1958) vyvozovat dosažené hydraulické vlastnosti daných surovin.

Ruchin (1958) vycházel ve své klasifikaci z chemického složení surovin, konkrétně z poměru  $Al_2O_3 : SiO_2$ . Vápence dělí do dvou skupin, a to na křemité a jílovité. Zařazení jednotlivých vápenců podle Ruchina (1958) pak u většiny studovaných vzorků korespondovalo s poměrem obsažených jílových minerálů a křemene, které bylo vypočteno podle algoritmu MINLITH (Příloha IV).

Klasifikaci, která poměrně přesně odráží hydraulické vlastnosti a tím i celkovou využitelnost surovin, navrhl Correns (1939). Suroviny jsou podle svého složení zařazeny mezi materiály využitelné na vzdušné vápno, hydraulické vápno, přírodní cement či portlandský cement, což i dobře koresponduje s jejich hydraulickými vlastnostmi (Příloha IV).

## 6.2. Fázové složení vypáleného materiálu

### 6.2.1. Obecné zásady

Při výpalu vápenických surovin dochází vlivem vysokých teplot k hmotnostním, strukturním a fázovým změnám, které vedou k tvorbě nových hydraulických fází (Holmes a Wingate 1997, Blezard 2004, Weber et al. 2007a,b). V přírodním hydraulickém vápnu či přírodním cementu z nových fází převládá volné vápno (s hydratovanou formou portlanditem) a vápenatý křemičitan larnit (Varas et al. 2005). Jako vedlejší fáze se často vyskytují vápenaté hlinitokřemičitany (zejména gehlenit), vápenaté hlinitoželezitany (brownmillerit) a reliktů původních minerálů (Weber et al. 2007a).

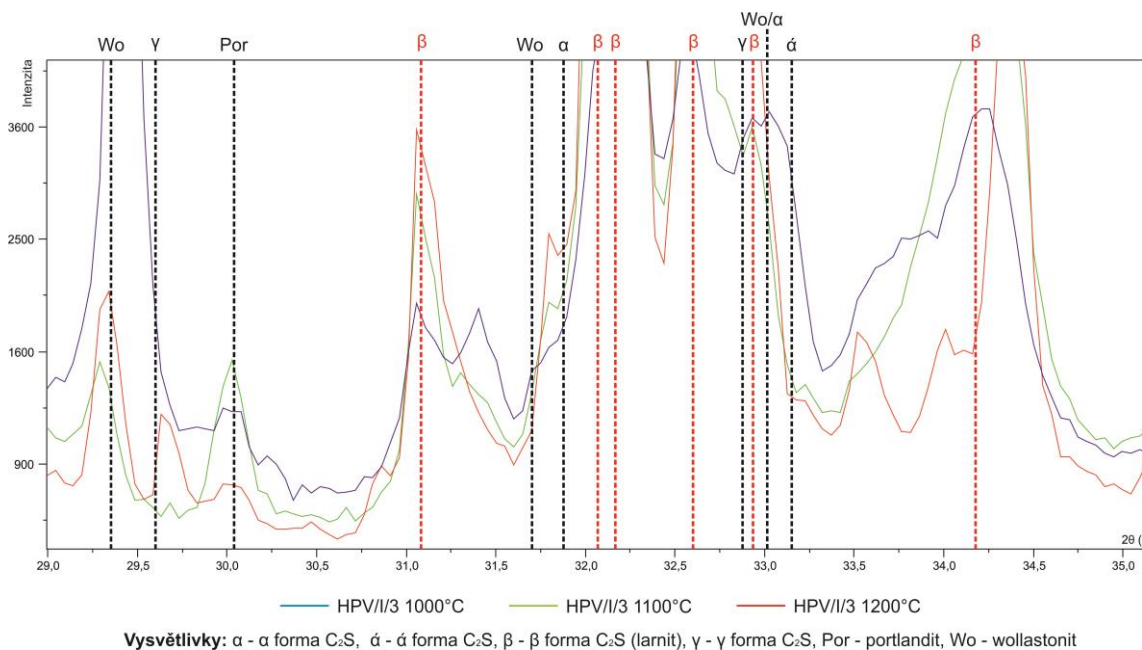
### 6.2.2. Tvorba nových fází a zachování minerálních reliktů

Při výpalu suroviny s vysokým zastoupením karbonátů (především kalcitu) bylo ve výsledném materiálu vždy zjištěno vyšší zastoupení volného vápna, portlanditu a reliktů kalcitu (viz kapitola 5.1). Teplotní rozklad monokrystalu kalcitu počíná při teplotě  $\sim 600^\circ C$  a je plně dokončen po dosažení  $850^\circ C$  (např. Cuthbert a Rowland 1947, Rodriguez-Navarro et al. 2009) za vzniku volného vápna (CaO). Částečnou hydratací zapříčiněnou manipulací a zpracováním studovaných vzorků vznikla jeho hydratovaná forma – portlandit ( $Ca(OH)_2$ ) (Příloha V). Ve vzorcích vypálených za nízkých teplot ( $850^\circ C$ , resp.  $900^\circ C$ ) po dobu 3 hodin mohly být výjimečně přítomny reliktů kalcitu, u nichž neproběhla kompletní disociace na CaO a  $CO_2$  (Příloha V). Volné vápno a portlandit byly obvykle zjištěny ve vypálených vzorcích, které měly malý podíl nerozpustného zbytku a vysoký obsah normativního kalcitu. Toto bylo pozorováno v některých vzorcích dvorecko-prokopských (HPV/I/1 a HPV/I/2), kopaninských (HPV/VII/1 a HPV/VIII/1), řeporyjských (HPV/VI/4), kosořských (HPV/IX/1), kotýských (HPV/II/4) a ve všech vzorcích zlíčovských vápenců (Příloha III, V).

Vznik hydraulicky aktivních fází (ovlivňujících hydraulické tuhnutí) byl vždy závislý na zastoupení nekarbonátových příměsí (především  $SiO_2$  fází a jílových minerálů). V nich obsažené oxidy  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  a  $Fe_2O_3$  při výpalu reagovaly s CaO a tvořily nové fáze. Nejvýznamnější, takto vznikající hydraulickou fází byl vápenatý křemičitan larnit ( $C_2S$ ). Lanas et al. (2004) zmiňují larnit v souvislosti

s dlouhodobými pevnostními vlastnostmi hydraulického vápna a přírodního cementu. Jeho přítomnost má zásadní význam pro vlastnosti a použití výsledného pojiva. Podobně vznikal za zvýšených teplot v důsledku reakcí vápenatých a křemičitých složek i další vápenatý křemičitan – wollastonit. Jak uvádí Ghosh (2002),  $\beta$  forma wollastonitu vzniká při nízkém poměru  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  za teplot nad  $870^\circ\text{C}$  a  $\alpha$  forma (pseudowollastonit) při teplotách nad  $1125^\circ\text{C}$ . Larnit i wollastonit představovaly významné novotvořené fáze ve vypálených vzorcích surovin se zvýšeným obsahem nekarbonátových příměsí, a to ve dvorecko-prokopských (HPV/I/3, HPV/I/4, HPV/II/1, HPV/III/3 a HPV/III/4), radotínských (HPV/IV/1), přídolských (HPV/V/3), kurovických (HV/XI/1 a HV/XI/2) všech a úpohlavských vápencích (Příloha III, V).

Rozbor vzorků vypáleného materiálu, provedený pomocí práškové RTG difrakční analýzy, nepotvrdil přítomnost jiných modifikací  $\text{C}_2\text{S}$ , než  $\beta$  formy. Difrakční maxima ostatních forem  $\text{C}_2\text{S}$  nebyla ve vzorcích identifikována, případně u nich docházelo k interferenci s dominantně zastoupenou  $\beta$  formou (Obr. 6.8 a Příloha V). Difrakční maxima  $\beta$  formy o nejvyšší intenzitě byla zaznamenána na pozicích  $32,14^\circ 2\theta$ ,  $32,05^\circ 2\theta$ ,  $32,59^\circ 2\theta$  a  $41,21^\circ 2\theta$  (Obr. 6.8 a Příloha V). Na pozici difrakčního maxima  $\alpha$  formy  $\text{C}_2\text{S}$  ( $33,03^\circ 2\theta$ ) docházelo k interferenci s wollastonitem (Obr. 6.8) a na pozicích  $31,80^\circ 2\theta$  a  $46,59^\circ 2\theta$  nebyla identifikována vůbec (Příloha V). U  $\alpha'$  formy  $\text{C}_2\text{S}$  docházelo k časté interferenci s  $\beta$  formou na pozicích  $32,57^\circ 2\theta$  a  $41,27^\circ 2\theta$ , maxima na pozici  $33,28^\circ 2\theta$  nebyla ve vzorcích detekována (Obr. 6.8 a Příloha V). Záznamy  $\gamma$  formy  $\text{C}_2\text{S}$  pak nebyly na pozici  $32,80^\circ 2\theta$  ani  $29,64^\circ 2\theta$  přítomny, u dalších maxim pak docházelo k interferenci s ostatními fázemi.



Obr. 6.8. Záznamy z práškové RTG difrakce vzorku dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) vypáleného při velkoobjemovém výpalu za teplot  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$  a  $1200^\circ\text{C}$  s vyznačenými hlavními difrakčními maximy v intervalu  $28,0^\circ 2\theta - 35,25^\circ 2\theta$ .

Vedlejší fáze, především vápenaté hlinitokřemičitanů (gehlenit), byly ve vypáleném materiálu vázány na výskyt hlinitých příměsí ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), které byly obvykle zastoupeny v illitu a kaolinitu. Jejich výskyt tak přímo odpovídal přítomnosti jílových minerálů v primární surovině, které byly typické pro vzorky dvorecko-prokopských (HPV/I/3, HPV/I/4 a HPV/III/4), kurovických (HV/XI/1 a HV/XI/2) všech a úpohlavských vápencích (Příloha III, V).

Podobný vliv, jako měla přítomnost jílových minerálů na tvorbu vápenatých hlinitokřemičitanů, měly i železité příměsí na tvorbu vápenatých hlinitoželezitanů (brownmilleritu) a železitanů (maghemitu). Platilo, že tyto fáze byly spjaty s výskytem železitých a hlinitých příměsí, které byly v surovině

zastoupeny především ve formě Fe-oxihydroxidů (hematitu), případně vybraných fylosilikátů (illitu). Jejich vyšší koncentrace byly typické pro vzorky řeporyjských (HPV/III/2 a HPV/III/3) a přídolských vápenců (HPV/V/1 či HPV/V/3) (Příloha III, V).

Stejně tak i vznik periklasu (MgO) byl vázán na primárním složení suroviny. Jednalo se o fázi vznikající termickým rozkladem dolomitu. Jeho výskyt byl typický pro některé typy vápenických surovin s vyšším podílem dolomitické příměsi. Tento jev byl pozorován u radotínských (HPV/VI/5), kosořských (HPV/IX/1) a uherčických vápenců (HV/X/1) (Příloha III, V).

Při studiu fázového složení výpalků byly často zjištěny reliktů  $\text{SiO}_2$  fází. Ty bylo možné identifikovat především ve vzorcích s vysokým zastoupením  $\text{SiO}_2$  vypalovaných za nízké teploty. Tyto fáze byly zjištěny ve vzorcích kopaninských (HPV/II/5), přídolských (HPV/V/3), radotínských (HPV/IV/1 a HPV/VI/5), kotýských (HPV/VI/6), dvorecko-prokopských (HPV/I/3, HPV/I/4, HPV/II/1, HPV/II/2 a HPV/III/4), kurovických (HV/XI/1 a HV/XI/2) a všech úpohlavských vápenců (Příloha III, V).

V některých vypálených materiálech se zachovaly i další minerální reliktů, které byly odrazem původního mineralogického složení suroviny. Jednalo se převážně o pozůstatky pyritu, slíd a draselných i sodných živců. Ty byly přítomny obvykle ve vzorcích vypalovaných za nižší teploty.

### 6.2.3. Význam charakteru distribuce nekarbonátových složek na vznik nových fází

Při výpalu vápenických surovin dochází na kontaktech karbonátové složky a nekarbonátových příměsí k reakcím a fázovým přeměnám, jejichž rychlost závisí na teplotě výpalu a dostupnosti jednotlivých reagujících složek (Moss 1971, Walsh a Uracius 2005, Böke et al. 2008). V případě přítomnosti jemně rozptýlených příměsí (typických pro vzorky dvorecko-prokopských vápenců – Obr. 6.9), kde byly přítomny rozsáhlé kontakty mezi složkami obsahujícími  $\text{SiO}_2$  a CaO, tyto procesy probíhaly na větším prostoru a vyznačovaly se rychlejším průběhem. Tato distribuce příměsí tak výrazně napomohla vzniku larnitu a wollastonitu (viz kapitola 5.1 a Příloha V).

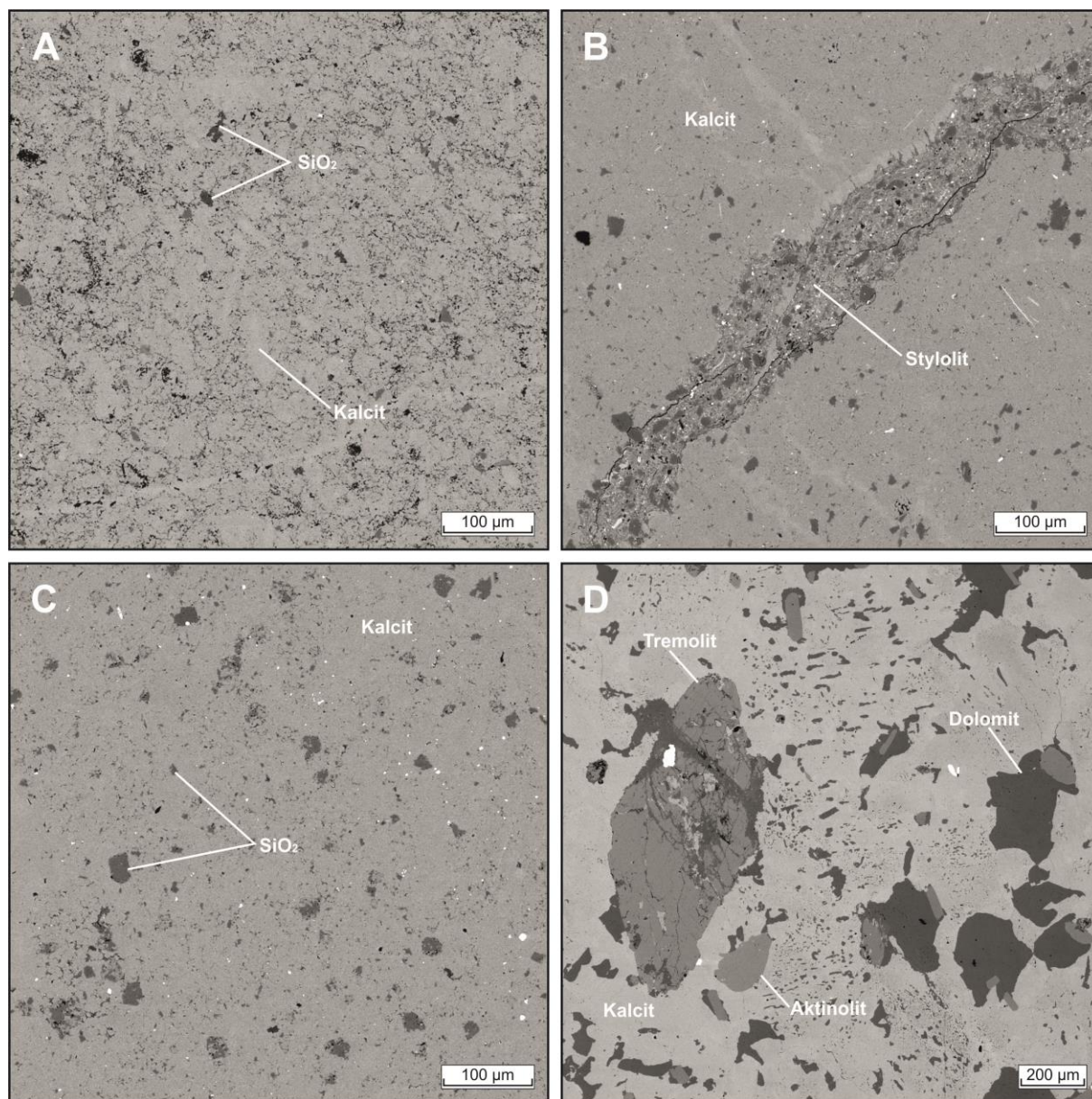
Distribuce nekarbonátových příměsí v surovině výrazně ovlivňuje vlastnosti a potenciální využitelnost vápenické suroviny pro přírodní hydraulické vápno nebo přírodní cement. To je dáno jak způsobem zpracování suroviny před výpalem i možností vzájemné interakce jednotlivých složek při výpalu. Z hlediska homogenity složení vypáleného produktu je samozřejmě žádoucí, aby tyto příměsí byly rozmístěny rovnoměrně. Avšak v některých typech vápenců mohou být jílové minerály a křemitá hmota nahloučeny v kongrecích nebo stylolitech.

Rovnoměrná distribuce nekarbonátových složek byla typická pro přídolské, kurovické nebo úpohlavské vápence. Ze studovaného souboru vápenických surovin však nejvyšší míru homogenity distribuce velmi jemnozrná křemitá hmota měly vzorky dvorecko-prokopských vápenců (Obr. 6.9A). Naopak ve vzorcích kopaninských, radotínských kotýských, kosořských, řeporyjských nebo zlíchovských vápencích se nekarbonátová složka objevovala nejčastěji podél stylolitů (Obr. 6.9B) nebo v podobě větších shluků (Obr. 6.9C). Ve vzorku krystalického uherčického vápence byly silikátové příměsí rozptýleny volně mezi zrnky kalcitu (Obr. 6.9D).

Rozmístění nekarbonátových příměsí v surovině výrazně ovlivnilo vlastnosti vypáleného materiálu. Tomu odpovídaly výsledky mechanických zkoušek (pevnosti v prostém tlaku a v tahu za ohybu) provedené na zkušebních trámcích připravených z maltových směsí (viz kapitola 6.4.2).

V surovinách, kde byly nekarbonátové složky nahloučeny podél stylolitů, docházelo k přednostní tvorbě nových fází na kontaktu základní hmoty a těchto útvarů. Typickým příkladem takto probíhajících procesů byl vznik vápenatých křemičitanů v okolí stylolitu ve vzorku radotínského vápence (HPV/VI/5) (Obr. 6.10B). V místech s vyšší koncentrací  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (jílových minerálů) vznikaly vápenaté hlinitokřemičitaný (gehlenit), v surovinách s vyšším obsahem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pak docházelo k tvorbě vápenatých hlinitoželezitanů (brownmilleritu) a železitanů (viz kapitola 5.2).

Přítomnost a rovnoměrnost rozmístění nekarbonátových složek se zásadním způsobem projevila i v zachování minerálních reliktnů. To bylo typické především pro pozůstatky křemene a dalších  $\text{SiO}_2$  forem ve vzorcích zlíčovských vápenců, kde se v nevypáleném materiálu vyskytovalo značné množství rohovcových čoček. Na jejich okrajích došlo během výpalu k tvorbě vápenatých křemičitanů. V řadě případů však nedošlo k reakci veškerého přítomného  $\text{SiO}_2$ , místy se pak zachovala původní rohovcová jádra tvořená reliktním  $\text{SiO}_2$  (viz kapitola 5.2.4).



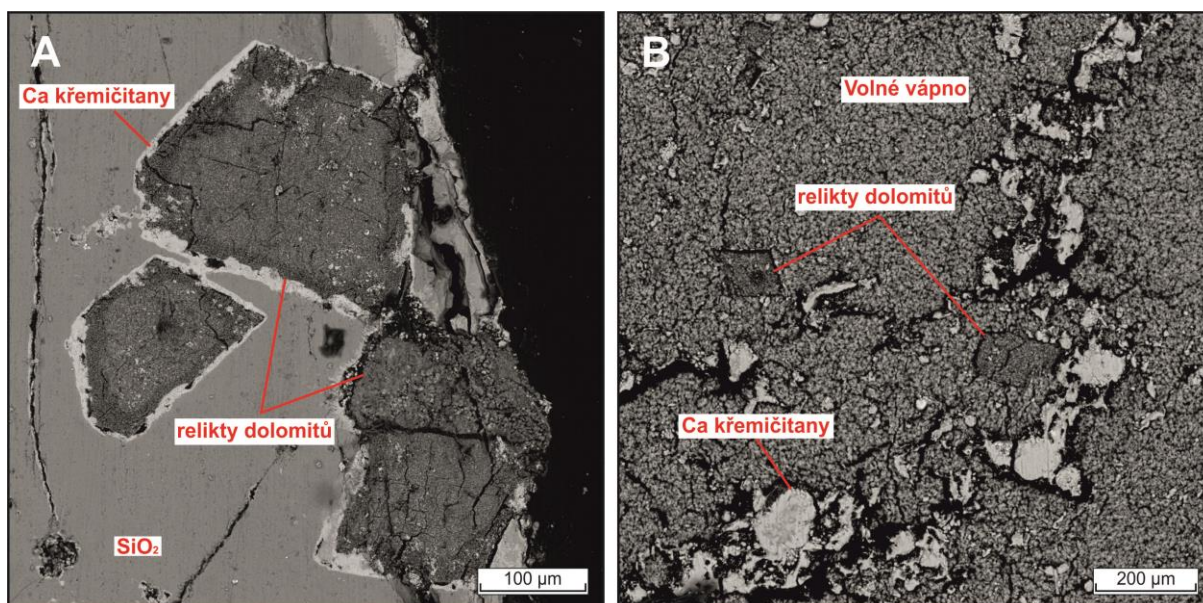
Obr. 6.9. Plošné rozmístění nekarbonátových složek ve vzorcích studovaných vápenců pozorovaných pomocí SEM/EDS. A. Rovnoměrná distribuce nekarbonátových příměsí ve vzorku dvůrcecko-prokopského vápence (vzorek HPV/I/2); B. Nekarbonátové příměsí koncentrované ve stylolitu vzorku řeporyjského vápence (vzorek HPV/III/2); C. Drobné shluky nekarbonátových příměsí v základní hmotě vzorku zlíčovského vápence (vzorek HPV/II/3); D. Distribuce minerálů ve vzorku uherčického vápence (vzorek HPV/X/1).

Prvkové složení minerálních reliktnů vypáleného materiálu výrazně ovlivňovalo chemické složení okolního hmoty. Nejvýznamnější projevy proměnlivého prvkového zastoupení v závislosti na okolním materiálu byly zjištěny u reliktnů (pseudomorfóz) dolomitů, a to pomocí semi-kvantitativního prvkového mapování a bodové analýzy chemického složení provedených pomocí SEM/EDS. V případě, že kolem reliktnů dolomitu převažovala  $\text{SiO}_2$  hmota, zachoval si střed zrn původní poměr



CaO a MgO. Okraje byly naopak o CaO ochuzeny, neboť CaO zde přecházelo do nových křemičitanových fází (larnitu a wollastonitu), které na kontaktu s okolním SiO<sub>2</sub> vytvářely reakční lemy. Vznikla tak typická zonalita se světlejším jádrem a tmavšími okraji ochuzenými o CaO. Tento jev byl identifikován ve vzorcích zlíčovského (HPV/VI/1) a dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) a je dokumentován na obr. 6.10A, snímcích ze semi-kvantitativního prvkového mapování (Příloha VI) a bodovými chemickými analýzami ze SEM/EDS (Příloha IV).

V případě, že zrna dolomitů obklopoval kalcit, po výpalu přeměněný na vápno, nedocházelo v jádru zrn ke změně poměrů mezi CaO a MgO, avšak jejich okraje byly během výpalu obohaceny o CaO z okolní základní hmoty. Tyto poměry byly obtížněji dokumentovatelné na SEM/EDS-BSE snímcích v porovnání se vzorky, kde se reakce zúčastnila SiO<sub>2</sub> hmota. Zvýšené obsahy CaO u dolomitů byly pozorovány na vzorcích radotínského (HPV/VI/5) a dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/4) a jsou dokumentovány na obr. 6.10B, snímcích ze semi-kvantitativního prvkového mapování (Příloha VI) a bodovými chemickými analýzami ze SEM/EDS (Příloha IV).



Obr. 6.10. Pseudomorfozy po původních zrnech dolomitů ve vypáleném materiálu pomocí SEM/EDS. A. Relikty zonálních dolomitů s lemy vápenatých křemičitanů v SiO<sub>2</sub> bohaté základní hmotě (vzorek HPV/VI/1 – zlíčovský v., výpal 1200°C, 6h); B. Relikty dolomitů kolem stylolitu a nově vytvořené vápenaté křemičitaný v základní hmotě z převládajícího volného vápna (vzorek HPV/VI/5 – radotínský v., výpal 1200°C, 6h).

### 6.3. Vliv podmínek výpalu na tvorbu nových fází a zachování minerálních reliktnů

#### 6.3.1. Obecně

Podmínky výpalu, konkrétně nejvyšší dosažená teplota a doba trvání výpalu, jsou vedle složení suroviny hlavní faktory, které ovlivňují vznik nových fází, případně zachování minerálních reliktnů ve vypáleném materiálu. Jednotlivé fáze vznikají v poměrně širokém teplotním rozmezí, kdy je zaručen tepelný rozklad karbonátů (Hill et al. 1992), ale ještě nedochází k tvorbě slínekových fází, typických pro běžné typy cementů (Maki a Goto 1982).

#### 6.3.2. Vliv teploty výpalu

Při nejnižších vypalovacích teplotách (od 850°C do 900°C) byly ve vybraných vzorcích (např. v kopaninských, kotýských nebo zlíčovských vápencích) identifikovány relikty kalcitu. S narůstající teplotou ale došlo k jejich rychlému vymizení, a to z důvodu disociace kalcitu na volné vápno a CO<sub>2</sub> (Příloha V). Při těchto vypalovacích teplotách se často zachovaly ještě další minerální

relikty. V surovinách s vysokým zastoupením křemene a dalších forem  $\text{SiO}_2$  byly hojně zaznamenány nezreagované částice (Příloha V). S nárůstem teploty ale tyto složky reagovaly s dalšími oxidy a vstupovaly tak do nových fází, nejčastěji vápenatých křemičitanů.

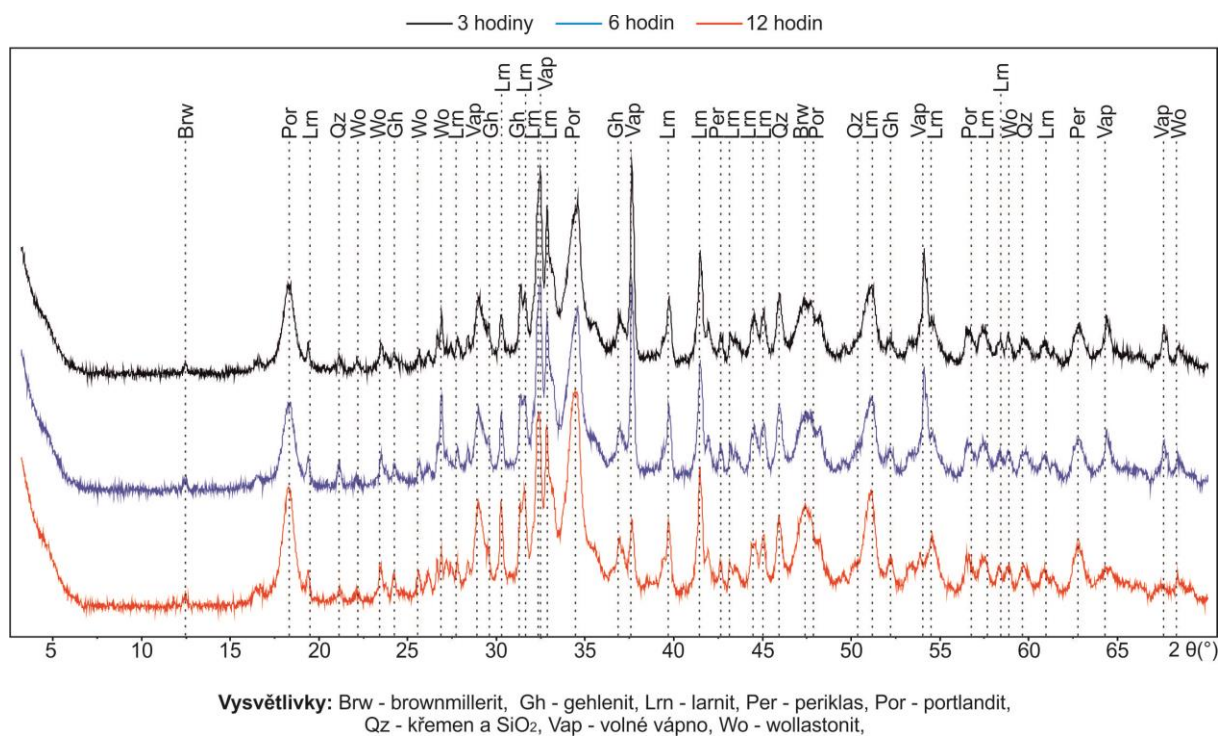
Difrakce volného vápna byly v práškových RTG záznamech přítomny od nejnižších teplot výpalu (od  $850^\circ\text{C}$  do  $900^\circ\text{C}$ ), nejvyšší četnosti i intenzity však dosahovaly v intervalu od  $1000^\circ\text{C}$  do  $1100^\circ\text{C}$  (Příloha V), kdy již byl dokončen termický rozklad přítomného kalcitu, ale část  $\text{CaO}$  ještě plně nezreagovala s křemičitými, hlinitými a železitými složkami. Přítomnost portlanditu, jehož difrakční záznamy nabývaly nejvyšších intenzit při teplotách od  $1000^\circ\text{C}$  do  $1100^\circ\text{C}$  (Příloha V), byla spojena s přítomností reaktivního volného vápna, jehož výskyt byl právě za těchto teplot nejvyšší. Podobně jako v případě vzniku volného vápna z kalcitu, byl periklas produktem termického rozpadu dolomitu. Ve studovaných vzorcích byl zjištěn již při nejnižších teplotách výpalu (od  $850$  do  $900^\circ\text{C}$ ) (Příloha V).

Nejvýznamnější novotvořená hydraulická fáze, vápenatý křemičitan larnit, byl zaznamenán ve vypáleném materiálu již při  $850^\circ\text{C}$  až  $900^\circ\text{C}$  (Příloha V). Nejvyšší četnosti i intenzity však dosahovaly jeho difrakční záznamy v teplotním intervalu od  $1100^\circ\text{C}$  do  $1200^\circ\text{C}$  (Příloha V). To lze vysvětlit hojným zastoupením  $\text{CaO}$ , které bylo k dispozici pro reakce s  $\text{SiO}_2$ . Za teplot přesahujících  $1100^\circ\text{C}$  byla dynamika procesů nejvyšší, reakce mezi  $\text{CaO}$  a  $\text{SiO}_2$  probíhaly nejrychleji a bylo tak dosaženo maximální tvorby larnitu. Difrakční záznamy wollastonitu byly podobně jako v případě larnitu zjištěny v celém použitém rozsahu vypalovacích teplot (od  $850^\circ\text{C}$  do  $1200^\circ\text{C}$ ) (Příloha V). Při teplotách nad  $1000^\circ\text{C}$  docházelo ve zvýšené míře k reakcím mezi  $\text{CaO}$  a dalšími oxidy ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a tvorbě vápenatých hlinitokřemičitanů (gehlenitu) a hlinitoželezitanů (brownmilleritu). Vedlejší, přechodné a akcesorické fáze jako katoit, bredigit nebo spurrit byly zaznamenány častěji při vyšších teplotách výpalu. Jak uvádí Glasser (1973), spurrit je obvykle stabilní v teplotním rozmezí kolem  $900^\circ\text{C}$  až  $1100^\circ\text{C}$ . Podle Bolio-Arceo a Glassera (1990) zde vniká reakcemi vápenatých a křemičitých složek. Ve studovaných vzorcích byl ale místy přítomný i za teplot kolem  $1200^\circ\text{C}$  (viz kapitola 5.2.5). Tento fakt byl pravděpodobně způsoben vhodnými podmínkami v peci, za kterých byl tento minerál stabilní (např. vysoká koncentrace  $\text{CO}_2$  či dostatečné množství  $\text{CaO}$  a  $\text{SiO}_2$ ).

### 6.3.3. Vliv doby trvání výpalu

Podobně jako nejvyšší teplota výpalu, ovlivňovala i jeho celková doba trvání fázové složení vypáleného materiálu. Její vliv dokumentuje porovnání záznamů z práškové RTG difrakce dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/4) vypáleného za teploty  $1200^\circ\text{C}$  po dobu 3, 6 a 12 hodin (Obr. 6.11). Jak uvádí Boynton (1980) a Bye (2011), delší doba výpalu poskytuje dostatek času pro nastartování, průběh a dokončení reakcí vedoucích k tvorbě nových fází. Pro výpal materiálu v laboratorních podmínkách většinou postačovala k dokončení všech reakcí mezi jednotlivými složkami doba 3 hodin. V případě zvýšeného obsahu nekarbonátových příměsí a jejich nerovnoměrné distribuce v surovině ale mnohdy nedošlo během takto krátkého výpalu ke kompletní přeměně suroviny, výsledný materiál pak častěji obsahoval nedopal, relikty původních minerálů i přechodné fáze.

Záznamy z práškového RTG difrakčního rozboru potvrdily, že při výpalu za nižších teplot (do  $1000^\circ\text{C}$ ) bylo v materiálech pálených po dobu 3 hodin přítomno vyšší zastoupení minerálních reliktnů (především kalcitu, křemene a dalších  $\text{SiO}_2$  forem) (Obr. 6.11 a Příloha V). Vzorky vypalované 3 hodiny rovněž obsahovaly vyšší podíl přechodných fází (wollastonitu) (Příloha V). Naopak ve vzorcích pálených po delší dobu (12 hodin) již stačila většina reakcí proběhnout, což vedlo ke kompletnímu rozkladu kalcitu a transformaci většiny  $\text{SiO}_2$  a wollastonitu na larnit a další fáze (Obr. 6.11 a Příloha V). Delší doba výpalu tedy prokazatelně vedla k využití většiny dostupných oxidů na kompletní přeměnu a vznik nových fází typických pro hydraulické vápno nebo přírodní cement.



Obr. 6.11. RTG difrakční rozbor práškových vzorků dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) vypáleného při teplotě 1200°C po dobu 3, 6 a 12 hodin s vyznačenými hlavními a vedlejšími fázemi.

Doba výpalu dále výrazně ovlivnila chemické složení nově vznikajících vápenatých křemičitanů. Z bodových chemických analýz provedených pomocí SEM/EDS (Příloha IV) je zřejmé, že vzorky pálené 3 hodiny obsahovaly vápenaté křemičitanu (wollastonit) s nižším poměrem CaO : SiO<sub>2</sub>, než materiály vypálené po dobu 6 či 12 hodin. Delší doba výpalu tak vedla k tvorbě vápenatých křemičitanů (larnitu) s poměrem CaO : SiO<sub>2</sub> blízkému se 2 : 1 (Příloha IV).

## 6.4. Mechanické vlastnosti experimentálních maltových směsí

### 6.4.1. Význam zkoušení mechanických vlastností při hodnocení vápenických surovin

Schopnost stavebních pojiv ve směsi s kamenivem a vodou utuhnout a vytvrdnout v pevnou hmotu během procesu zrání a získat určité mechanické vlastnosti je jejich nejvýznamnější vlastností (Holmes a Wingate 1997, Hill et al. 1992). Protože však různé typy stavebních pojiv mají značně odlišné mechanické vlastnosti v závislosti na svém složení (hydraulicitě), způsobu výroby a dalšího zpracování, patří hodnocení mechanických vlastností k nejdůležitějším zkouškám (Boynton 1980, Šauman 1993). Při těchto zkouškách hrají samozřejmě významnou roli podmínky (např. poměr mezi pojivem a plnivem, typ plniva, množství záměsné vody, přísady ovlivňující dobu zpracovatelnosti, apod.), za nichž jsou experimentální maltové směsi připravovány, stejně tak jako časové intervaly, v nichž jsou realizována dílčí měření.

### 6.4.2. Vývoj mechanických vlastností maltových vzorků v čase

Z výsledků mechanických zkoušek experimentálně připravených maltových směsí byla patrná závislost mezi dobou zrání vzorku v klimatické komoře a jeho dosaženou pevností. Při použití stejného typu pojiva došlo vždy po delší době uložení maltových trámčů alespoň k minimálnímu nárůstu v jejich pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu (Příloha VII). To bylo způsobeno postupnou hydratací vápenatých křemičitanů (především u vzorků ponechaných po dobu 90 a 182

dní). Hydratované vápenaté křemičitany následně vytvářely v maltě pevnou krystalickou strukturu a zlepšovaly tak její mechanické vlastnosti.

Zkušební maltové trámce, které byly ponechány v klimatické komoře po dobu **7 dní**, dosahovaly jen velmi nízké pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu (Příloha VII), na což měla vliv velmi krátká doba zrání, během níž hydratované vápenaté křemičitany (především larnit) nestačily vytvořit pevnou krystalickou strukturu. Mezi vzorky, jejichž mechanické vlastnosti byly měřeny po 7 dnech, dosahovaly nejvyšší pevnosti ty maltové trámce, na jejichž přípravu bylo použito pojivo vypálené z vápenců za teploty 1000°C (Příloha VII). Ačkoli bylo v těchto pojivech zastoupení vápenatých křemičitanů (podle práškových RTG záznamů) méně četné, než ve vzorcích pálených při 1200°C, pravděpodobně zde tyto fáze reagovaly společně s dalšími (např. vápenatými hlinitany) rychleji a vytvářely snáze pevnou krystalovou strukturu. To pak vedlo k vyšší naměřené pevnosti v prostém tlaku i tahu za ohybu u vzorků, na jejichž přípravu byla použita pojiva pálená právě při nižších teplotách (1000°C) (Příloha VII).

Po **28 dnech** zrání v klimatické komoře došlo u všech vzorků k nárůstu v pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu (Obr. 6.12, 6.15 a Příloha VII). Tento nárůst lze vysvětlit především postupným zvyšováním vlivu hydratovaných vápenatých křemičitanů a tvorbou pevné krystalické struktury. Jak uvádí Boynton (1980) nebo Rovnaníková (2004), právě hydratované vápenaté křemičitany jsou hlavními nositeli dlouhodobých pevnostních vlastností v hydraulickém vápnu nebo přírodním cementu.

U zkušebních těles, měřených po **90 či 182 dnech** tvrdnutí, měly na mechanické vlastnosti hlavní vliv hydratované vápenaté křemičitany. Mimo ně se více projevuje vliv karbonatace portlanditu, která je dokumentovatelná již po 4 týdnech od počátku tuhnutí (Lanas et al. 2004). Po 90 i 182 dnech zrání došlo u všech vzorků k nárůstu pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu. V průměru nejvíce vzrostla pevnost v prostém tlaku u vzorku HPV/I/3 1200°C mezi měřeními po 28 a 90 dnech, a to o 21,36 MPa (Příloha VII). Lze předpokládat, že u vzorků HPV/I/3 1100°C a HPV/I/3 1200°C ještě nebylo dosaženo konečné pevnosti v prostém tlaku a u vzorků HPV/I/3 1000°C, HPV/I/3 1100°C a HPV/I/3 1200°C konečné pevnosti v tahu za ohybu ani po 182 dnech zrání. Vliv hydratovaných vápenatých křemičitanů (zejména larnitu) na tento nárůst pevnosti lze spojovat s jejich hojným zastoupením v záznamech z práškového RTG difrakčního rozboru (Příloha V).

#### 6.4.3. Vliv vlastností suroviny a teploty výpalu na vývoj mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti zkušebních těles měřených po 28, 90 a 182 dnech zrání, k jejichž přípravě bylo použito pojivo z vypálených radotínských (HPV/IV/1) a přidolských vápenců (HPV/V/1), vykazovaly shodné trendy. V porovnání s materiálem z vypálených dvorecko-prokopských vápenců (HPV/I/3) ale nebyla nejvyšší pevnost v prostém tlaku i v tahu za ohybu dosažena u trámců s pojivem vypáleným za teploty 1200°C, nýbrž při teplotě 1100°C (HPV/IV/1100°C a HPV/V/1 1100°C) (Příloha VII). Tyto výsledky lze vysvětlit rozdílnými vlastnostmi primární suroviny a z ní plynoucích charakteristik nově vzniklých fází. Hlavní vliv na mechanické vlastnosti u pojiv z radotínských (HPV/IV/1) a přidolských vápenců (HPV/V/1), měřených po 28, 90 a 182 dnech, měla stejně jako u pojiv z dvorecko-prokopských vápenců (HPV/I/3) hydratace vápenatých křemičitanů (larnitu) a vznik hydratovaných vápenatých křemičitanů. Ačkoli se podle výsledků práškového RTG difrakčního rozboru záznamy larnitu v jednotlivých vzorcích výrazně nelišily (Příloha V), byl vliv této fáze na mechanické vlastnosti vzorků HPV/IV/1 a HPV/V/1 (v porovnání s HPV/I/3) výrazně nižší. To bylo pravděpodobně dáno rozdílnou distribucí nekarbonátových příměsí (především SiO<sub>2</sub>) v jednotlivých surovinách. Vliv dalších (méně či málo hydraulických) modifikací C<sub>2</sub>S (Ghosh et al. 1979, Chabannes et al. 2017, Low et al. 2017) lze s odvoláním na provedený RTG difrakční rozbor vypáleného materiálu (viz Obr. 6.8 a diskuse v kapitole 6.2.2) s největší pravděpodobností vyloučit.



Ve dvorecko-prokopském vápenci (HPV/I/3) byla křemitá hmota a další nekarbonátové příměsi rovnoměrně rozptýleny v základní hmotě (viz kapitola 6.2.3 a Obr. 6.9A). Během výpalu tak na kontaktech s karbonátovou matrix snadno docházelo k prvkové výměně, reakcím a vzniku vápenatých křemičitanů (larnitu), které pak byly rovnoměrně rozmístěny ve vypáleném materiálu. To celkově velmi pozitivně ovlivnilo dosažené mechanické vlastnosti maltových trámců vyrobených z těchto pojiv (Příloha VII). K maximální tvorbě vápenatých křemičitanů došlo u vzorků pálených z dvorecko-prokopských vápenců (HPV/I/3) v teplotním intervalu od 1100°C do 1200°C (Příloha V).

Naopak ve vzorcích radotínských (HPV/IV/1) a přídolských vápenců (HPV/V/1) byla křemitá hmota obvykle koncentrována v žilkách a stylolitech (viz kapitola 6.2.2). Rozsah kontaktů se základní hmotou tak nebyl totožný, jako v případě vzorku HPV/I/3, ale výrazně nižší. Vápenaté křemičitaný byly ve vypáleném materiálu rozmístěny značně nerovnoměrně, což se nepříznivě projevilo i na mechanických vlastnostech maltových trámců připravených z těchto pojiv (Příloha VII). Při porovnání se vzorky z dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) s homogenním rozmístěním příměsí, dosahovaly maltové trámce z vypálených radotínských (HPV/IV/1) a přídolských vápenců (HPV/V/1) v průměru nižší pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu (Příloha VII), ačkoli podle HI, CI i VI vykazovaly srovnatelnou či vyšší míru hydraulických vlastností (Příloha IV). Teplota výpalu 1200°C nevedla u těchto pojiv k nárůstu pevnosti (Příloha VII). U surovin s nerovnoměrným rozmístěním příměsí mohly naopak vyšší dosažené teploty výpalu vést ke vzniku méně reaktivního C<sub>2</sub>S (Taylor 1997, Chabannes et al. 2017, Low et al. 2017), případně málo reaktivního CaO (Ravindra et al. 2002, Newman a Choo 2003). Jak již bylo zmíněno výše, přítomnost méně reaktivních forem C<sub>2</sub>S však nebyla potvrzena RTG difrakčním rozbořem.

S odkazem na výše uvedená experimentální data lze za optimální teplotu výpalu považovat 1100°C pro vápenické suroviny s obdobným charakterem, jako mají radotínské (HPV/IV/1) či přídolské vápence (HPV/V/1), naopak surovina s mineralogickým složením a vnitřní stavbou shodnou s dvorecko-prokopskými vápenci (HPV/I/3) by měla být vypalována při teplotě vyšší – 1200°C.

Teplota výpalu a charakter suroviny se výrazně promítly i do mechanických vlastností zkušebních maltových těles, v nichž byl jako pojivo použit vypálený kurovický vápenec (HV/XI/2). Ačkoli byly kurovické vápence podle historických záznamů využívány na výpal přírodního cementu, a i výsledky některých analytických rozborů v této práci naznačovaly, že studované suroviny jsou silně hydraulické, podle mechanických zkoušek nabývaly maltové trámce vyrobené z tohoto pojiva jen velmi nízkých hodnot mechanických vlastností. Po 7 a 28 dnech měření byla pevnost v prostém tlaku i v tahu za ohybu v porovnání s ostatními vzorky velice nízká (Příloha VII). Vyšší hodnoty mechanických vlastností byly zjištěny u vzorků HV/XI/2 1000°C a HV/XI/2 1100°C po 90 a 182 dnech zrání (Příloha VII). Zde se již pravděpodobně projevila narůstající vliv hydratace vápenatých křemičitanů (larnitu). Naopak vzorek HV/XI/2 1200°C nevykazoval ani po delší době zrání výraznější nárůst pevnosti (Příloha VII). To bylo možné vysvětlit celkově nízkým obsahem CaO (potřebného pro tvorbu vápenatých křemičitanů), vysokým zastoupením nekarbonátových příměsí (SiO<sub>2</sub>), což způsobilo velmi nízký poměr CaO : SiO<sub>2</sub> v primární surovině, a vysokou teplotou výpalu (1200°C), která pravděpodobně nebyla pro tento typ suroviny vhodná. Zmínované okolnosti vedly při velkoobjemových výpalech kurovických vápenců při teplotě 1200°C ke vzniku nereaktivních CS fází (wollastonitu) na úkor C<sub>2</sub>S (Příloha V). Přednostní vznik CS fází při nízkém poměru CaO : SiO<sub>2</sub> uvádí např. Rodriguez et al. (2017). Velmi pomalý nárůst pevnosti u všech vzorků připravených z vypálených kurovických vápenců mohla ovlivnit i přítomnost nereaktivního či málo reaktivního C<sub>2</sub>S (Ghosh et al. 1979, Chabannes et al. 2017, Low et al. 2017), ale podobně jako u dalších zkoumaných vápenických surovin se jejich přítomnost nepodařilo prokázat příslušnými rozbořy. Ačkoli distribuce nekarbonátových složek a charakter suroviny se podobal dvorecko-prokopskému vápenci (HPV/I/3), lze předpokládat, že vhodná teplota výpalu této silně hydraulické suroviny se pohybuje jako v případě výpalu přírodních cementů v rozmezí od 700°C do 900°C (Royer 2004, Varas et al. 2005, Hughes et

al. 2008, 2009). Tomu by mohly nasvědčovat i dříve provedené experimentální práce na tomto typu vápenické suroviny (Opravil 2008).

Velmi nízkých hodnot pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu dosahovala srovnávací zkušební tělesa komerčně vyráběných typů hydraulického vápna NHL 3.5 a NHL 5, které byly použity pro porovnání s vypálenými surovinami jako referenční materiál. I u nich se pravděpodobně projevil vliv hydratovaných vápenatých křemičitanů na nárůst pevnosti při delší době zrání, avšak s daleko menší intenzitou (Příloha VII).

Na výsledných mechanických vlastnostech zkoušených maltových směsí se tak zásadním způsobem promítla doba zrání vzorků v klimatické komoře, primární mineralogické složení suroviny, teplota výpalu vzorků, ale i distribuce nekarbonátových složek, která je závislá na vlastnostech přírodní suroviny a silně ovlivňuje prvkovou výměnu a tvorbu nových fází ve vypáleném materiálu.

#### 6.4.4. Hodnocení a využitelnost studovaných pojiv na základě jejich mechanických vlastností

Technická norma ČSN EN 459–1 (722201) uvádí pevnost v prostém tlaku jako zásadní kritérium pro rozdělení různých typů hydraulického vápna do tříd na slabě (NHL 2), středně (NHL 3,5) nebo silně hydraulická (NHL 5). Podle experimentálně zjištěných hodnot pevností na zkušebních trámcích, připravených a odzkoušených podle standardů uvedených v této normě, je pak možné zařadit použité pojivo do příslušné třídy (Tab. 6.2).

Tab. 6.2. Klasifikace hydraulických vápenných pojiv dle dosažené minimální pevnosti maltových směsí (ČSN EN 459–1 (722201)). Kurzívou jsou vyznačeny extrapolované hodnoty (extrapolace provedena na základě % podílu po 28 dnech), neuváděné v citované normě.

Hydrauličita	Pevnost v prostém tlaku (v MPa)				Pevnost v tahu za ohybu (v MPa)			
	7 dnů	28 dnů	90 dnů	180 dnů	7 dnů	28 dnů	90 dnů	180 dnů
Slabá hydrauličita		2	4	4,8		0,5	1	1,4
Střední hydrauličita		3,5	7	8,4		0,9	1,8	2,5
Silná hydrauličita		5	10	12	0,9	1,3	2,5	3,5

Ani jeden typ studovaných vápenických surovin nedosahoval pevnosti v prostém tlaku 2 MPa po 7 dnech. Vzorky HPV/I/3 1000°C a HPV/IV/1 1000°C se limitní hodnotě 2 MPa (charakterizující silně hydraulická vápna) pouze blížily (dosáhly pevnosti v průměru 1,43 MPa, resp. 1,40 MPa) (Příloha VII). Po 28 dnech tvrdnutí ale bylo možné v průměru hodnotit vzorky HPV/IV/1 1000°C, HPV/V/1 1000°C, HPV/V/1 1200°C a NHL 5 jako slabě hydraulická pojiva (Obr. 6.12 a Příloha VII). Za středně hydraulické bylo možné v průměru považovat vzorky HPV/I/3 1200°C, HPV/IV/1 1200°C a HPV/V/1 1100°C a jako silně hydraulická bylo možné v průměru klasifikovat pojiva HPV/I/3 1000°C, HPV/I/3 1100°C a HPV/IV/1 1100°C (Obr. 6.12 a Příloha VII).

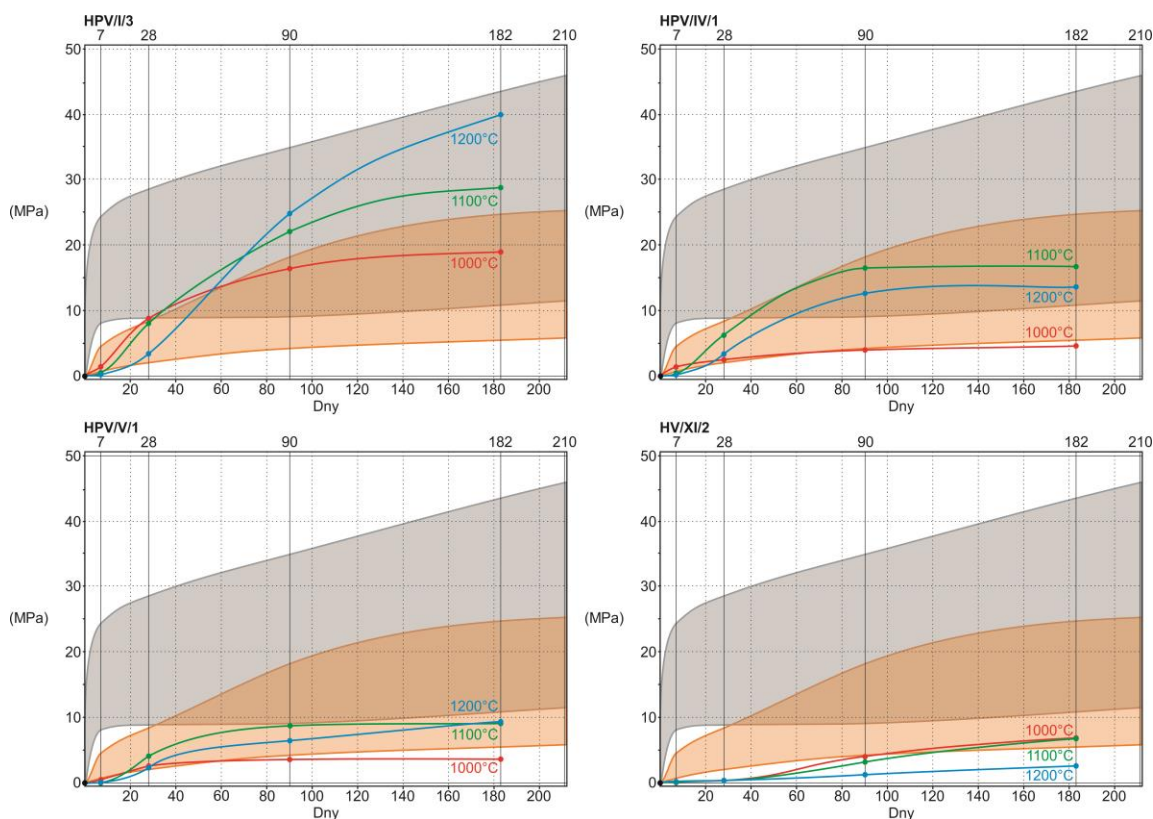
Po 90 dnech tvrdnutí splňovaly podmínky pro zařazení mezi silně hydraulická pojiva (dosaženou pevnost v prostém tlaku minimálně 10 MPa) vzorky HPV/I/3 1000°C, HPV/I/3 1100°C, HPV/I/3 1200°C, HPV/IV/1 1100°C a HPV/IV/1 1200°C (Obr. 6.12 a Příloha VII). Podobně tomu bylo i u vzorků měřených po 182 dnech, kdy hodnotu pevnosti v prostém tlaku 12 MPa překračovaly trávce připravené z pojiv HPV/I/3 1000°C, HPV/I/3 1100°C, HPV/I/3 1200°C, HPV/IV/1 1100°C a HPV/IV/1 1200°C (Obr. 6.12 a Příloha VII). Celkově nejvyšší pevnosti v prostém tlaku nabýval vzorek HPV/I/3 1200°C, který po 90 a 182 dnech dosahoval mimořádně vysoké pevnosti (24,92 MPa, resp. 40,27 MPa) (Obr. 6.12 a Příloha VII), což svědčilo o mimořádných hydraulických vlastnostech tohoto pojiva.

Podle naměřených hodnot pevnosti v tahu za ohybu po 7 dnech tvrdnutí nepřekračoval žádný ze vzorků limitní hodnotu 0,9 MPa (Příloha VII). Po 28 dnech ale jako silně hydraulická pojiva (pevnost v tahu za ohybu vyšší než 1,3 MPa) bylo možné v průměru charakterizovat vzorky HPV/I/3 1000°C, HPV/I/3 1100°C, HPV/IV/1 1000°C, HPV/IV/1 1100°C, HPV/IV/1 1200°C, HPV/V/1 1100°C a HPV/V/1 1200°C (Obr. 6.13 a Příloha VII). Po 90 dnech byla limitní hodnota pevnosti v tahu za ohybu (2,5 MPa) v průměru naměřena u vzorků HPV/I/3 1000°C, HPV/I/3 1100°C, HPV/I/3 1200°C, HPV/IV/1 1100°C, HPV/IV/1 1200°C a HPV/V/1 1100°C (Obr. 6.13 a Příloha VII). Za silně hydraulická pojiva bylo možné po 182 dnech měření (pevnost v tahu za ohybu vyšší než 3,5 MPa) považovat vzorky označené jako HPV/I/3 1000°C, HPV/I/3 1100°C, HPV/I/3 1200°C, HPV/IV/1 1100°C, HPV/V/1 1100°C a HV/XI/1000°C (Obr. 6.13, 6.14 a Příloha VII).

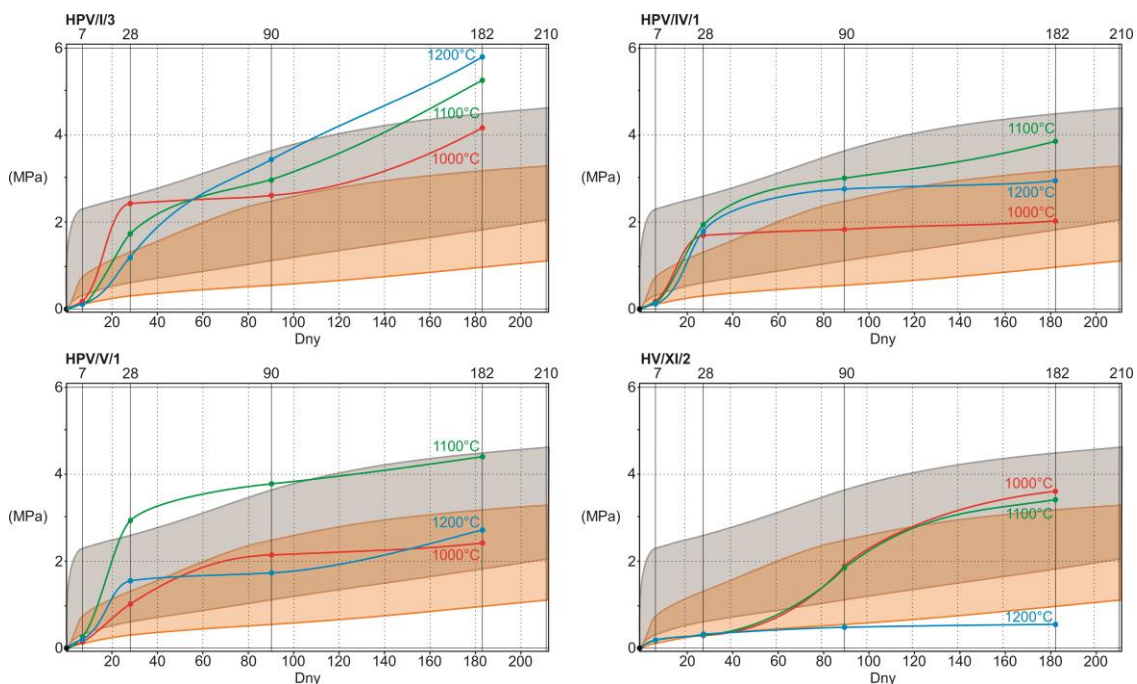
Na základě naměřených hodnot pevnosti v prostém tlaku a v tahu za ohybu bylo možné porovnat studované vzorky s pevnostními charakteristikami historických hydraulických pojiv uváděných Tetmajerem (1893). Jednalo se o vzorky různých typů hydraulického vápna a přírodnímu cementu, přičemž byly brány v potaz jen ty vzorky, které byly během tvrdnutí uloženy ve srovnatelných podmínkách (ve vodní lázni), jako vzorky studované v této práci.

Ze srovnání pevností v prostém tlaku vyplynulo, že vzorky připravené z vypáleného dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3) odpovídaly svojí pevností po 7 i 28 dnech měření různým typům hydraulického vápna uvedených Tetmajerem (1893) (Obr. 6.12). Po 90 a 182 dnech ale dosahovaly vzorky HPV/I/3 1100°C a HPV/I/3 1200°C pevnosti odpovídající přírodnímu cementu (Obr. 6.12). Vzorek HPV/I/3 1000°C pak bylo možné klasifikovat jako hydraulické vápno i jako přírodní cement (Obr. 6.12). Vzorky z vypáleného radotínského vápence (HPV/IV/1) odpovídaly po 7 a 28 dnech svojí pevností hydraulickému vápnu (Obr. 6.12). Po 90 a 182 dnech měření pak dosahovaly vzorky HPV/IV/1 1100°C a HPV/IV/1 1200°C pevnosti shodné pro hydraulické vápno a přírodní cement, vzorek HPV/IV/1 1000°C svými mechanickými vlastnostmi spadal na spodní hranici hodnot pro hydraulické vápno (Obr. 6.12). Poměrně nízké pevnosti v prostém tlaku, v porovnání s daty uvedenými Tetmajerem (1893), dosahovaly vzorky z vypáleného přídolského vápence (HPV/V/1) (Obr. 6.12). Vzorky HPV/V/1 1100°C a HPV/V/1 1200°C odpovídaly po 90 a 182 dnech měření hydraulickému vápnu, vzorek HPV/V/1 1000°C dosahoval jen nízké pevnosti, nespadal tak ani do kategorie hydraulického vápna (Obr. 6.12). Nízká pevnost v prostém tlaku byla charakteristická i pro vzorky z vypáleného kurovického vápence (HV/XI/2), pouze vzorky HV/XI/2 1000°C a HV/XI/2 1100°C dosáhly po 182 dnech pevnosti odpovídající hydraulickému vápnu (Obr. 6.12). Pro všechny studované vzorky pak platilo, že nárůst jejich pevnosti v prostém tlaku byl pomalejší, než u pojiv uvedených Tetmajerem (1893). Po 7 a často i 28 dnech dosahovaly relativně nízkých pevností, výraznější nárůst naměřených hodnot nastal až po 90 či 182 dnech, kdy se naplno projevil hydraulický potenciál studovaných materiálů (Obr. 6.12).

Pevnost v tahu za ohybu vzorků HPV/I/3 odpovídala již po 28 dnech přírodnímu cementu (Obr. 6.13). Při měřeních provedených po 182 dnech byla navíc u vzorků HPV/I/3 1100°C a HPV/I/3 1200°C tato pevnost výrazně překročena (Obr. 6.13). Podobně vysokou pevnost v tahu za ohybu vykazovaly při porovnání s daty uvedenými Tetmajerem (1893) i vzorky z vypáleného radotínského vápence (HPV/IV/1). Po 7 dnech se sice shodovaly s hodnotami z kategorie hydraulického vápna, avšak po 28 a 90 dnech většinou odpovídaly přírodnímu cementu (Obr. 6.13). Po 182 dnech spadaly vzorky HPV/IV/1 1000°C a HPV/IV/1 1200°C do oblasti společného překryvu pro různé typy hydraulického vápna a přírodní cement, vzorek HPV/IV/1 1100°C pak mezi přírodní cement (Obr. 6.13). Vzorky HPV/V/1 1000°C a HPV/V/1 1200°C svými hodnotami pevnosti v tahu za ohybu většinou náležely do společné oblasti pro hydraulické vápno a přírodní cement (Obr. 6.13). Vzorek HPV/V/1 1100°C odpovídal přírodnímu cementu, případně jeho pevnost při měřeních po 28 a 90 dnech překračoval (Obr. 6.13). Pevnost v tahu za ohybu odpovídající přírodnímu cementu vykazovaly po 90 a především po 182 dnech i vzorky z vypáleného kurovického vápence HV/XI/2 1000°C a HV/XI/2 1100°C (Obr. 6.13). Naopak jen nízká pevnost byla charakteristická pro vzorek HV/XI/2 1200°C (Obr. 6.13).



Obr. 6.12. Změny pevnosti v prostém tlaku (v MPa) zkušebních maltových trámčů připravených z dvorecko-prokopských (vzorky HPV/I/3), radotínských (vzorky HPV/IV/1), přídolských (vzorky HPV/V/1) a kurovických vápenců (vzorky HV/XI/2) vypálených při teplotách 1000°C, 1100°C a 1200°C. Barevná pole naznačují rozsah naměřených hodnot odpovídajícím různým typům hydraulického vápna (oranžové pole) a přírodnímu cementu (šedé pole) uvedených Tetmajerem (1893).



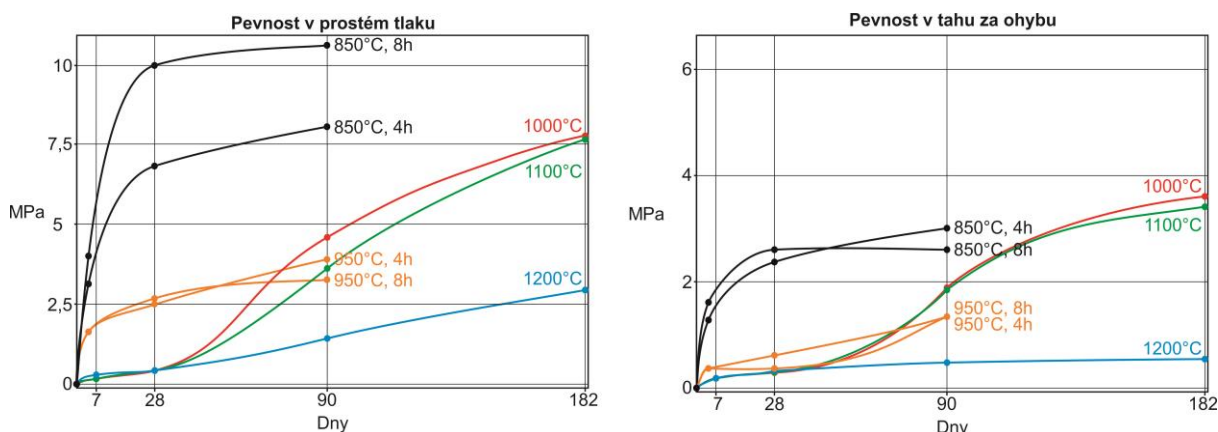
Obr. 6.13. Změny pevnosti v tahu za ohybu (v MPa) zkušebních maltových trámčů připravených z dvorecko-prokopských (vzorky HPV/I/3), radotínských (vzorky HPV/IV/1), přídolských (vzorky HPV/V/1) a kurovických vápenců (vzorky HV/XI/2) vypálených při teplotách 1000°C, 1100°C a 1200°C. Barevná pole naznačují rozsah naměřených hodnot odpovídajícím různým typům hydraulického vápna (oranžové pole) a přírodnímu cementu (šedé pole) uvedených Tetmajerem (1893).



Mechanické vlastnosti pojiva z vypáleného kurovického vápence (HV/XI/2) bylo možné dále porovnat s experimentálními daty publikovanými Opravilem (2008). Vybrané hodnoty pevnosti v prostém tlaku a v tahu za ohybu po 4, 28 a 90 dnech z této práce jsou uvedeny v tab. 6.3 (Opravil 2008).

Tab. 6.3. Pevnost v prostém tlaku a pevnost v tahu za ohybu (v MPa) vybraných experimentálně vypálených kurovických vápenců uvedených Opravilem (2008).

Vzorky			Pevnost v prostém tlaku (v MPa)			Pevnost v tahu za ohybu (v MPa)		
Označení vzorku	Teplota výpalu	Doba výpalu	4 dny	28 dnů	90 dnů	4 dny	28 dnů	90 dnů
850°C, 4h	850°C	4 h	3,1	6,9	7,8	1,3	2,3	3,1
950°C, 4h	950°C	4 h	1,5	2,5	3,8	0,4	0,4	1,4
850°C, 8h	850°C	8 h	4,3	10,0	10,6	1,7	2,6	2,6
950°C, 8h	950°C	8 h	1,5	2,6	3,3	0,4	0,7	1,4



Obr. 6.14. Změny pevnosti v prostém tlaku a v tahu za ohybu (v MPa) zkušebních maltových trámců připravených z kurovických vápenců (vzorky HV/XI/2) vypálených při teplotách 1000°C, 1100°C a 1200°C. Porovnání s vybranými experimentálně vypálenými kurovickými vápenci (850°C, 4h; 850°C, 8h; 950°C, 4h a 950°C, 8h) uvedených Opravilem (2008).

Z tohoto srovnání je zřejmé, že pojiva připravená Opravilem (2008) dosahovala po 4 i 28 dnech měření výrazně vyšší pevnosti v prostém tlaku a mnohdy i v tahu za ohybu, než vzorky studované v této práci (Obr. 6.14). Po delší době měření (po 90 a následně i po 182 dnech) se však dosažené hodnoty pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu vzorků HV/XI/2 1000°C a HV/XI/2 1100°C téměř vyrovnaly, případně i překonaly pevnost vzorků studovaných Opravilem (2008) (Obr. 6.14). Nízkou pevnost v prostém tlaku i v tahu za ohybu však stále vykazoval vzorek HV/XI/2 1200°C (Obr. 6.14).

Experimentální data publikovaná Opravilem (2008) naznačují, že na mechanické vlastnosti zkušebních trámců měla výraznější vliv maximální dosažená teplota, než celková doba výpalu. Ačkoli by vzorky HV/XI/2 1000°C a HV/XI/2 1100°C dosahovaly po 182 dnech měření pravděpodobně srovnatelné či vyšší pevnosti než vzorky vypálené Opravilem při 850°C, potvrdilo se, že surovinu kurovických vápenců je vhodné vypalovat za nižších teplot (do 900°C). Lze pak očekávat, že takto zpracované pojivo bude mít lepší mechanické vlastnosti a navíc při nižší teplotě výpalu bude jeho výroba energeticky méně náročná.

Další srovnání s dostupnými pracemi ukázala, že obdobnou pevnost v tlaku i v tahu za ohybu, jaké vykazovaly vzorky připravené z vypálených radotínských (HPV/IV/1) a většiny přídolských vápenců (HPV/V/1), mělo přírodní hydraulické vápno, které studoval Lanás et al. (2004), Moropoulou et al.

(2005) a Torney et al. (2014). Srovnatelné mechanické vlastnosti pak v závislosti na složení, případně i podmínkách tvrdnutí měla pojiva, jejichž studium popisuje Pavia a Toomey (2008), Grilo et al. (2014a,b), Kalagri et al. (2014) a hydraulické vápno produkovaná firmou St. Astier (St. Astier Natural Hydraulic Lime 2016). Na rozdíl od těchto materiálů měly vždy (poměrně výrazně) vyšší pevnost vzorky malt připravené z vypálených dvorecko-prokopských vápenců (HPV/I/3) (Příloha VII), které tak lze považovat za silně až velmi silně hydraulická pojiva. Zde prezentované výsledky potvrzují již dříve konstatovaný výjimečný charakter středověkých malt z okolí Prahy (viz např. Příkryl a Šťastná 2010) připravovaných s použitím pojiv vypálených z dvorecko-prokopských vápenců z lomů v Braníku.

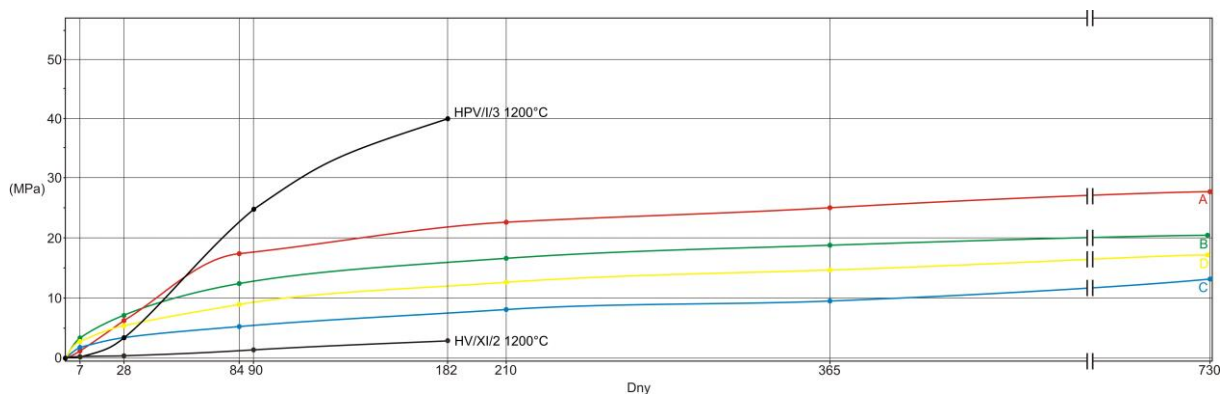
S ohledem na zjištěné pevnostní charakteristiky lze takto připravená pojiva prakticky využít jako alternativní materiál k běžně užívanému portlandskému cementu na nejrůznější aplikace v interiéru i exteriéru. Navíc na vzorek vypalovaný za teploty 1100°C je nutné využít méně tepla, což by při standardní výrobě znamenalo značnou energetickou úsporu, a to jak v porovnání se vzorkem páleným na 1200°C, tak ale především s běžným cementářským slínkem. Vhodných parametrů na využití v méně náročných podmínkách (např. na restaurátorské účely) vykazovaly vzorky HPV/I/3 1000°C, HPV/IV/1 1100°C a HPV/V/1 1200°C. Většinu dalších studovaných pojiv by bylo možné využít v ostatních, především interiérových a krytých exteriérových aplikacích. Na rozdíl od předpokladů nebylo možné hodnotit komerčně vyráběná pojiva (NHL 3,5 a HNL 5) jako středně, resp. silně hydraulická, svými vlastnostmi odpovídaly spíše slabě hydraulickým materiálům (Příloha VII).

Možný vývoj pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu studovaných vzorků v dlouhodobém horizontu měření (po 365 a 730 dnech) lze vyvodit na základě porovnání s vybranými hydraulickými pojivy uvedenými Tetmajerem (1893). K tomu posloužily vzorky s nejvyšší a nejnižší naměřenou pevností v prostém tlaku a tahu za ohybu po 182 dnech (HPV/I/3 1200°C, resp. HV/XI/2) (Obr. 6.15, 6.16 a Tab. 6.4).

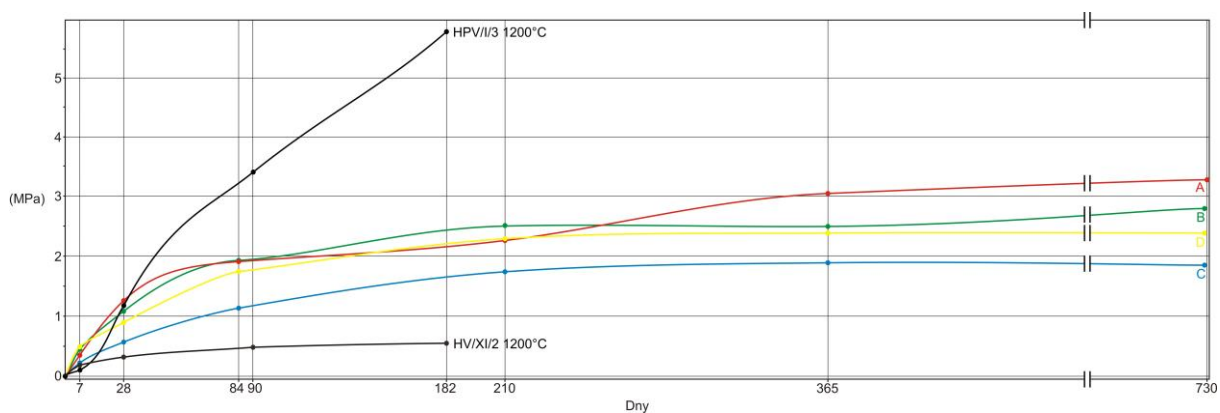
Tab. 6.4. Vývoj pevnosti v prostém tlaku a v tahu za ohybu (v MPa) vybraných hydraulických pojiv uvedených Tetmajerem (1893).

Označení vzorku	Výrobce pojiva	Pevnost v prostém tlaku (v MPa)						Pevnost v tahu za ohybu (v MPa)					
		7 dnů	28 dnů	84 dnů	210 dnů	365 dnů	730 dnů	7 dnů	28 dnů	84 dnů	210 dnů	365 dnů	730 dnů
A	Hydraulische Kalk & Gypsfabrik Bärschwyl	1,01	6,04	17,3	22,65	25,04	28,15	0,3	1,24	1,94	2,27	3,03	3,18
B	R. Fritz, Bings b. Bludenz	3,54	6,82	12,25	16,85	18,82	20,19	0,45	1,07	1,95	2,51	2,49	2,82
C	A. Fleiner, Aarau	1,81	3,31	5,18	8,05	9,89	11,87	0,23	0,56	1,12	1,72	1,94	1,85
D	G. Spühler, Reckingen	3,35	5,69	8,93	12,3	14,97	17,31	0,49	0,91	1,77	2,29	2,38	2,37

Z těchto srovnání vyplynulo, že po 90 a především po 182 dnech dosahoval vzorek HPV/I/3 1200°C výrazně vyšší pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu, než vybraná hydraulická pojiva uvedená Tetmajerem (1893) (Obr. 6.15, 6.16 a Tab. 6.4). Naopak vzorek HV/XI/2 1200°C se svými mechanickými vlastnostmi výrazněji nepřibližoval pevnosti těchto pojiv (Tetmajer 1893) (Obr. 6.15, 6.16 a Tab. 6.4). V dlouhodobém horizontu pak lze předpokládat (podle dosavadního nárůstu pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu) další nárůst mechanické pevnosti vzorku HPV/I/3 1200°C. Naopak jen mírný nárůst pevnosti v prostém tlaku lze z dosavadního vývoje předpokládat u vzorku HV/XI/2 1200°C (Obr. 6.15, 6.16 a Tab. 6.4).



Obr. 6.15. Graf znázorňující vývoj pevnosti v prostém tlaku (v MPa) vybraných hydraulických pojiv uvedených Tetmajerem (1893), viz Tab. 6.4 a vzorků s nejvyšší naměřenou pevností v prostém tlaku po 182 dnech (HPV/I/3 1200°C) a nejnižší naměřenou pevností v prostém tlaku po 182 dnech (HV/XI/2 1200°C).



Obr. 6.16. Graf znázorňující vývoj pevnosti v tahu za ohybu (v MPa) vybraných hydraulických pojiv uvedených Tetmajerem (1893), viz Tab. 6.4 a vzorků s nejvyšší naměřenou pevností v tahu za ohybu po 182 dnech (HPV/I/3 1200°C) a nejnižší naměřenou pevností v tahu za ohybu po 182 dnech (HV/XI/2 1200°C).

#### 6.4.5. Spotřeba vody při rozmíchávání maltové směsi, rychlost a doba tuhnutí a hmotnost maltových trámců

Spotřeba vody nutná pro rozmíchání experimentálních maltových směsí byla přímo úměrná fázovému složení použitého pojiva a jeho reaktivitě. Ve vzorcích s vyšším zastoupením volného vápna byla spotřeba vody při rozmíchání (v porovnání s ostatními vzorky) vyšší (Příloha VII). Typicky se jednalo o pojiva vypálená za nižší teploty (1000°C). S narůstající teplotou výpalu pak množství vody nutné na rozmíchání směsi klesalo. Spotřeba vody souvisela s teplotou výpalu, která ovlivnila fázové složení a reaktivitu volného vápna. Lze předpokládat, že při výpalu suroviny za vyšších teplot (1200°C) docházelo k tvorbě nereaktivního „mrtvě páleného“ vápna, které zmiňuje Cowper (2000) a které neovlivnilo spotřebu vody tak, jako silně reaktivní vápno vzniklé při teplotě 1000°C nebo 1100°C.

Rychlost a dobu tuhnutí ovlivnily, podobně jako spotřebu vody, fázové složení pojiva a jeho reaktivita. Vzhledem k přítomnosti vysoce reaktivního volného vápna ve vypáleném materiálu (během zkoušek docházelo k bouřlivé reakci, vývinu tepla a znehodnocení vzorků) bylo na tento typ zkoušek použito pojivo, které bylo ponecháno k přirozené hydrataci v laboratorních podmínkách po dobu 50 dní (viz kapitola 4.3.4). Během této doby tak došlo k hydrataci nejreaktivnějších složek. Nejdelší průměrnou dobu začátku a konce tuhnutí, ale i celkovou dobu tuhnutí, vykazovaly vzorky vypálené za nejnižší teploty (1000°C), kde bylo v nehydratovaném materiálu nejvyšší zastoupení volného vápna. V hydratovaných pojivech, na nichž proběhla měření rychlosti a doby tuhnutí, nebyla reaktivita volného vápna již tak vysoká jako v nehydratovaných materiálech, proto nástup i konec tuhnutí nastal

po delší době (Příloha VII). Stejně tak byla delší i celková doba tuhnutí. Naopak u vzorků vypálených za vyšší teploty (při 1200°C) nebyla reaktivita přítomného volného vápna natolik ovlivněna hydratací, jako u vzorků pálených při 1000°C (Příloha VII).

Jak ukázala příslušná měření, mezi hmotností a mechanickými vlastnostmi zkušebních trámců nebyla patrná přímá souvislost. Trámce většiny vzorků se ani po delší době zrání v klimatické komoře hmotnostně výrazněji nelišily, jejich hmotnost se v průměru pohybovala kolem 500 g (Příloha VII). Nižší hmotnosti dosahovaly trámce připravené z vypáleného pojiva HV/XI/2, které vzhledem k nízké reaktivitě bylo možné rozmíchat s využitím nižšího objemu vody, což pravděpodobně ovlivnilo i celkovou hmotnost těchto trámců (Příloha VII).

## **6.5. Problematika hodnocení vápenických surovin pro výrobu přírodního hydraulického vápna/přírodního cementu a metodického postupu při zpracování vzorků**

### **6.5.1. Obecně**

Využití přírodních surovin uvažovaných na výrobu stavebních pojiv je podmíněno jejich mineralogickým a chemickým složením (Lea 1970, Delatte 2001). Pro snazší metodický přístup při hodnocení proto byly v minulosti navrženy hodnotící indexy a moduly (HI, CI, VI, C<sub>S</sub> a další), vycházející z celkového chemického složení, resp. zastoupení jednotlivých (CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO a MnO) (Totten 1842, Edison 2007, Hanley a Pavia 2008). Pomocí těchto indexů a modulů lze vyhodnotit stupeň hydraulicity (Vicat 1997, Moropoulou et al. 2001, Mertens et al. 2006).

Chemické složení ale není jediným faktorem, ovlivňujícím výsledné vlastnosti vyrobeného pojiva typu přírodního hydraulického vápna nebo přírodního cementu. Významný vliv na vlastnosti vypálených produktů má i makroskopická a mikroskopická struktura suroviny, zejména homogenita rozmístění nekarbonátových složek, technologický postup výroby (doba a teplota výpalu) i další jeho zpracování (mletí, hašení, uskladnění a příprava samotných maltových směsí) (např. Moss 1971, Walsh a Uracius 2005, Böke et al. 2008). Tomuto konstatování odpovídají i výsledky, dosažené v této práci.

### **6.5.2. Hodnocení hydraulicity vápenických surovin**

Při porovnání hodnocení stupně hydraulicity na základě chemického složení výchozí suroviny a mechanických vlastností maltových směsí připravených z vypáleného produktu (Tab. 6.5) jsou dobře patrné rozdíly v dosaženém hodnocení. U dvou ze čtyř takto komplexně hodnocených surovin se ukázalo, že chemický rozbor a z něj vypočtené hodnotící indexy neodpovídají experimentálně zjištěným mechanickým vlastnostem. To se týká dvou vápenických surovin nejvíce používaných v minulosti: (1) v případě dvorecko-prokopských vápenců (HPV/I/3) se dle chemického rozboru mělo jednat o surovinu se středně hydraulickým charakterem (dle jednoho indexu až silně hydraulickým charakterem), zatímco z výsledků měření mechanických vlastností se s výjimkou jediného případu jednalo o surovinu s jednoznačně silně hydraulickým charakterem (dle dosažených hodnot však velmi silně hydraulickým charakterem, pro nějž však v současném hodnotícím schématu nejsou navrženy minimální hodnoty).



Tab. 6.5. Porovnání hodnocení stupně hydraulicity na základě výpočtů příslušných modulů z chemické analýzy (HI – hydraulický index, CI – cementační index, VI – Vicatův index) a dle studia pevnostních charakteristik experimentálních maltových směsí s použitím pojiv vypálených při 1000°C, 1100°C a 1200°C při zrání 28, 90 a 182 dnů. Vysvětlivky hodnocení: × = nemá hydraulický charakter, SL = slabě hydraulický charakter, ST = středně hydraulický charakter, SI = silně hydraulický charakter, VS = velmi silně hydraulický charakter.

Doba (dny)	HI	CI	VI	Pevnost v prostém tlaku (MPa)									Pevnost v tahu za ohybu (MPa)									
				1000°C			1100°C			1200°C			1000°C			1100°C			1200°C			
				28	90	182	28	90	182	28	90	182	28	90	182	28	90	182	28	90	182	
HPV/I/3	ST	SI	ST	SI	SI	SI	SI	SI	SI	ST	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
HPV/IV/1	SI	VS	SI	SL	SL	SL	SI	SI	SI	ST	SI	SI	SI	ST	SL	SI	SI	SI	SI	SI	SI	ST
HPV/V/1	ST	ST	SL	SL	×	×	ST	ST	ST	SL	SL	ST	SI	ST	SL	SI	SI	SI	SI	SI	SL	ST
HPV/XI/2	VS	VS	VS	×	SL	SL	×	×	SL	×	×	×	×	ST	ST	×	ST	ST	SI	ST	×	

Oproti tomu kurovické vápence (vzorek HPV/XI/2), jakožto tradiční přírodní hydraulická vápenická surovina z Moravy, měly mít dle chemického rozboru velmi silně hydraulický charakter (Tab. 6.5), ale výsledky experimentálního měření mechanických vlastností řadí tuto surovinu mezi nehydraulická až slabě hydraulická pojiva, pouze některé ojedinělé výsledky (např. zjištěné pevnosti v tahu za ohybu po 90 a 182 dnech zrání by studovaný materiál řadily mezi středně hydraulická pojiva (v případě výpalu při 1100°C) či dokonce až silně hydraulická pojiva (v případě výpalu při 1000°C). Speciálně v případě kurovických vápenců tak zůstává otázkou, zda jejich optimální teplota výpalu neleží níže, přibližně v rozmezí ~750°C až 950°C, jak je tomu u přírodního cementu (Hughes et al. 2009). Pro vyřešení této otázky by bylo třeba provést doplňující výzkum, který však byl mimo rámec cílů této práce.

Vliv teploty výpalu na dosažené mechanické vlastnosti, dobře známý z dřívějších experimentálních prací (Weber et al. 2007, Hughes et al. 2008, 2009), se potvrdil i v této studii nejen u výše zmíněných kurovických vápenců, ale též u dalších vápenických surovin. Avšak na rozdíl od kurovických vápenců, pro něž optimální vypalovací teplota zřejmě leží pod 1000°C, u ostatní surovin se naopak pozitivně projevil nárůst vypalovací teploty. To se týká jak dvorecko-prokopských vápenců, u nichž dlouhodobá pevnost (po 90 či 180 dnech) systematicky roste s rostoucí teplotou výpalu, tak i dalších dvou typů surovin – radotínského a zlíčovského vápence, pro něž je naopak střednědobá (po 28 dnech) i dlouhodobá pevnost nejvyšší při teplotě výpalu suroviny při 1100°C. Výjimku v pozitivním vlivu rostoucí teploty na nárůst mechanických vlastností v krátkodobém a střednědobém výhledu tvoří dvorecko-prokopské vápence (vzorek HPV/I/3), u nichž nejvyšší počáteční pevnosti mají maltové směsi, připravené z pojiva páleného při 1000°C. Ke změně chování tohoto typu vápenické suroviny tak dochází na rozmezí střednědobého a dlouhodobého tvrdnutí. Proč tomu tak je, se v průběhu řešení této práce nepodařilo objasnit a bude třeba se na tuto problematiku zaměřit v budoucnosti.

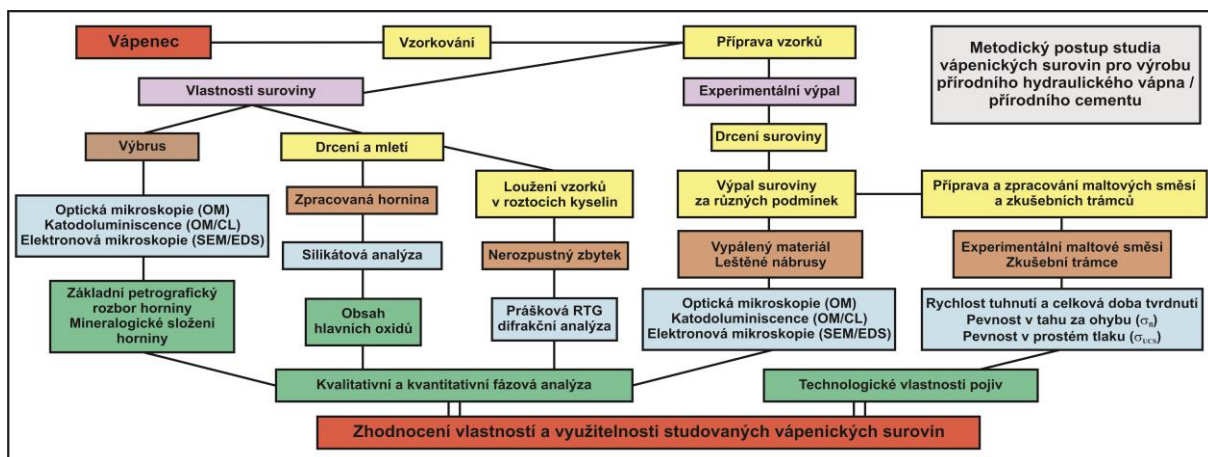
### 6.5.3. Metodika hodnocení surovin

Výsledky této práce jednoznačně prokazují, že hodnocení vápenických surovin pro výpal přírodního hydraulického vápna či přírodního cementu pouze na základě chemického rozboru není možné. Laboratorní analytické práce je proto vždy nutné doplnit o podrobnou mineralogicko-petrografickou charakteristiku. Kromě kvalitativní mineralogie (tj. určení přítomných fází) je nutné stanovit množství jednotlivých fází ve vzorku, a to buď pomocí modálního, nebo normativního vyjádření. Jelikož však velká část vápenických surovin má velmi jemnozrnný charakter, představuje normativní vyjádření schůdnější variantu, jež však musí být vždy podpořena fázovým rozbohem (zpravidla práškovou RTG difrakcí).

S ohledem na způsob úpravy suroviny před výpalem, je v případě vápenických surovin pro přírodní hydraulické vápno též posoudit rovnoměrnost rozmístění nekarbonátových složek v karbonátové hmotě. V této práci bylo použito pouze relativní srovnání na základě mikroskopických pozorování, do budoucna (v případě studia většího souboru vzorků) se nabízí využití některého z přesných kvantitativních postupů (Hillier 2000, Xiang et al. 2018).

Rozpory v hodnocení míry hydraulicity pomocí výpočtů z chemických analýz na jedné straně a pomocí experimentálního studia maltových směsí na straně druhé, presentované v předchozím oddíle (Tab. 6.2), poukazují na význam vypalovacích experimentů a následného studia chování reálných maltových směsí. S ohledem na chování přírodního hydraulického vápna, zejména na pomalejší nárůst pevnosti v počátečních fázích tuhnutí, stojí za úvahu, zda stávající normové doporučení zkoušení experimentálních maltových směsí po 7 a 28 dnech je dostačující. Reálné zkušenosti dosažené v této práci i v dříve publikovaných studiích (Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005, Costigan et al. 2015) ukazují, že pevnostní charakteristiky by měly být sledovány ve výrazně delším časovém horizontu, tj. minimálně po 3 a 6 měsících, ale možná i dále (až 2 roky). Další otázkou zůstává, zda by kromě pevnosti v prostém tlaku na krychlových těliscích (založených na zbytcích ze stanovení pevnosti v tahu za ohybu), neměla být připravována paralelní sada zkušebních těles válcového tvaru se štíhlostním poměrem 2:1, na nichž by bylo možné stanovit nejen pevnost v prostém tlaku, ale též statické (případně i dynamické) přetvárné charakteristiky, jak je tomu běžné v mechanice hornin (Xibing et al. 2009, Malik et al. 2017).

Výše uvedená srovnání ukazují, že chemický rozbor vápenické suroviny poskytuje jen částečný nástroj, který ne vždy dovoluje stanovit míru hydraulicity pojiva. Na základě zkušeností, dosažených při řešení této práce, bylo navrženo rozšířené hodnotící schéma vápenických surovin pro výrobu přírodního vápna či přírodního cementu (Obr. 6.17).



Obr. 6.17. Metodický přístup ke studiu vápenických surovin uvažovaných pro výrobu přírodního hydraulického vápna/přírodního cementu (červená – vstupy/výstupy, žlutá – procesy, hnědá – studijní vzorky, modrá – analýzy/metodika, zelená – výsledky).

Byly zde uvedeny zásady, z nichž vycházel výběr lokalit i následný odběr vzorků studijního materiálu. Sled analytických prací použitý v této práci vyplynul z potřeby charakterizovat vápenickou surovinu, vypálit a analyzovat vzniklý materiál a na vybraných vzorcích experimentálně ověřit vlastnosti takto připravených maltových směsí. Z těchto výsledků dále vyplynulo, že zařazení do jednotlivých tříd (slabě, středně či silně hydraulická pojiva) se pro studované vzorky měnilo podle doby, po kterou byla jednotlivá měření prováděna (po 7, 28, 90 nebo 182 dnech). Mnohá pojiva dosahovala po krátké době tvrdnutí (7 dnech) jen nízkých hodnot pevnosti v prostém tlaku i v tahu za ohybu (např. vzorky z vypálených dvorecko-prokopských vápenců HPV/I/3). Po delší době tvrdnutí (90 a 182 dnech) však bylo často možné tyto vzorky podle dosažené pevnosti klasifikovat jako silně hydraulická pojiva

(typicky vzorek HPV/I/3). Pro přesnější zhodnocení vlastností přírodních hydraulických pojiv je doporučeno stanovit pevnost i po delší době tvrdnutí (nejlépe po 3 a 6 měsících, případně i dále), nikoli jen po 28 dnech.

## 6.6. Alternativní hydraulická pojiva v současnosti a ekologické aspekty jejich využívání

Jednotlivé typy stavebních pojiv, ať už vzdušných či hydraulických, se vzájemně liší vlastnostmi, které ovlivňují jejich konečné využití. Jak uvádí Spiropoulos (1985) a Hill et al. (1992), vzdušná pojiva (tuhnoucí pouze za přístupu CO<sub>2</sub>) obecně dosahují nižší konečné pevnosti. Využívají se proto v interiérech v méně zatížených aplikacích. Naopak hydraulická pojiva se vyznačují schopností tvořit hydratační produkty a tím i pevnou strukturu ve vlhku či pod vodou (Vicat 1997, Cowper 2000, Taylor 1997). Dnes nejpoužívanějším typem hydraulického pojiva je portlandský cement, používaný zejména na přípravu betonu (Bye 2011, Kurdowski 2014), jenž se stal nepostradatelnou stavební hmotou i zásluhou standardizovaného a dobře kontrolovatelného způsobu výroby používaného pojiva (Boyton 1980, Taylor 2007).

Další typy hydraulických pojiv, konkrétně hydraulické vápno nebo přírodní cement, nalézají své využití v aplikacích, kde není přítomnost portlandského cementu zcela žádoucí. Je to dáno jak důvody pramenícími z materiálového charakteru suroviny, tak i důvody zohledňujícími historicko-uměleckou hodnotu dané stavby (RILEM 2009). Preferuje se používání „autentických“ materiálů, které byly dostupné v době vzniku daného objektu (Van Balen et al. 2005, Kozłowski et al. 2010). Stavební památky jsou v současnosti vnímány jako komplexní soubor materiálů různého složení a funkcí tvořící jeden celek (Moropoulou a Polikreti 2009). Tyto objekty, případně jejich části, jsou mnohdy staré řadu staletí, což do značné míry komplikuje snahu o jejich údržbu a restaurování (Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005, Bianco et al. 2013). Je zde nutné dodržovat základní pravidlo moderní památkové péče, kdy je vyvíjena maximální snaha o zachování původního materiálu památky (Elsen et al. 2011b). Tento fakt vyžaduje hledat takové materiály a metody, jejichž použití prodlouží existenci dané stavby a které povedou k minimálnímu poškození a odstranění historických materiálů či konstrukcí. Taktéž celkový vzhled památky po ukončené rekonstrukci či sanaci má jasně odrážet skutečné stáří objektu a jeho historickou hodnotu (Elert et al. 2002, Kozłowski et al. 2010). Neměl by tedy působit dojmem dokončené novostavby, ale stavby s mnohaletou historií (Van Balen et al. 2005).

Kromě vhodnosti využití přírodního hydraulického vápna nebo přírodního cementu při restaurátorských pracích, je výroba těchto alternativních pojiv šetrnější k životnímu prostředí (Hughes et al. 2008). Výroba slínku běžného portlandského cementu představuje z globálního hlediska velkou ekologickou zátěž, neboť při ní dochází k produkci značného množství CO<sub>2</sub> (Humphreys a Mahasenan 2002, Rehan a Nehdi 2005, Anand et al. 2006, Szabó et al. 2006, Chen et al. 2010). Při výrobě 1 tuny slínku je v závislosti na použité technologii do ovzduší uvolněno 800–1040 kg CO<sub>2</sub> (Cahn et al. 1997, Hossain et al. 2015). Jak dokládají údaje U.S. Geological Survey, celosvětová produkce umělých cementů každoročně narůstá zhruba o 100 000–200 000 tun (U.S. Geological Survey 2007). V roce 2005 dosahovala celková světová cementářská produkce 2,22 Gt (U.S. Geological Survey 2007). V roce 2010 se výroba zvýšila na 3,03 Gt cementu ročně, v roce 2015 již dosahovala 4,10 Gt cementu (U.S. Geological Survey 2012, 2017). Při celkové produkci CO<sub>2</sub>, která dosahovala v tomtéž roce přibližně 35,7 Gt (IEA 2017), se tak cementářský průmysl podílel přibližně 11 % na světových emisích tohoto skleníkového plynu. To je výrazně více, než kolik udávaly dřívější odhady v rozmezí 5–7 % (Humphreys a Mahasenan 2002).

Dalším problémem výroby portlandského cementu je vysoká energetická náročnost jeho produkce. Uvádí se, že na 1 tuny slínku je zapotřebí vynaložit v průměru 3,3–3,4 GJ, což představuje 90–150 kWh (v průměrně 111 kWh) (Schorcht et al. 2013). Tato energetická náročnost se výrazně liší mezi jednotlivými zeměmi a zavedenými technologiemi (CSI/ECRA 2009, IEA 2007). Dále značně

závisí na typu použité pece. Rotační pece s přehříváčem spotřebují mezi 5,1–7,8 GJ/t, soupravové regenerativní pece 3,2–4,2 GJ/t a šachtové pece se smíšeným topením 3,4–4,7 GJ/t (Cikrt 2012). Stejně tak je energetická náročnost výroby slínku portlandského cementu závislá na typu použitého paliva (Rehan a Nehdi 2005, Anand et al. 2006). Energeticky velmi náročná je i úprava suroviny. To je dáno především vysokou energetickou náročností drčení a mletí, homogenizací vsázky i výsledného produktu (CSI/ECRA 2009). V českých cementárnách pak na 1 tunu slínku připadá v průměru 3,6 GJ vynaložené energie (Cikrt 2012).

Výroba přírodního hydraulického vápna a přírodního cementu je ekologicky méně náročná. To je dáno výpalem surovin při nižších teplotách než při výrobě slínku (Velosa a Cachim 2009), ale i jednodušším zapracováním suroviny, kdy je pálen kusový materiál bez nutnosti předchozího mletí a homogenizace. To je pak spjato s celkově nižšími energetickými výdaji a nižšími emisemi CO<sub>2</sub>, což způsobuje menší ekologickou zátěž této výroby (Worrell et al. 2001). Na výrobu 1 tuny hydraulického vápna/přírodního cementu se spotřebuje průměrně 2 až 2,8 GJ (Cahn et al. 1997), což představuje energetickou úsporu minimálně 15 až 40 % oproti běžnému slínku. Pokud by tedy v budoucnu došlo k nahrazení alespoň části vyráběného cementu hydraulickým vápnem nebo přírodním cementem, klesla by významně spotřeba energie potřebné na výrobu anorganických pojiv. Celkově by pak došlo i ke snížení emisí CO<sub>2</sub> z cementářské výroby. Navíc hydraulické vápno (nejvíce slabě a středně hydraulické typy) obsahuje po výpalu nezanedbatelné množství volného vápna (CaO), které během karbonatace znovu váže zpět do své struktury část uvolněného CO<sub>2</sub>, což dále vede k nižším emisím při použití tohoto typu stavebního pojiva. V celkovém kontextu tak lze hydraulické vápno a přírodní cement považovat za materiály šetrnější k životnímu prostředí, než jakým je portlandský cement (Gartner 2004). Jejich uváženým využitím by byla nejen snížena ekologická zátěž cementářského průmyslu, ale taktéž by došlo ke snížení energetických, a tudíž i finančních nákladů v tomto odvětví (Eckel 2005). Navíc je proces jejich výroby celkově méně náročný na zpracování a homogenizaci suroviny, neboť je využívána přímo natěžená hornina nadrcená na požadovanou frakci. V lokalitách, kde se vyskytují horniny příhodného složení, by bylo vhodné je alespoň částečně na výrobu těchto alternativních hydraulických pojiv používat.

Hydraulické vápno a přírodní cement jsou v Evropě většinou využívány jen k restaurátorským účelům (Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005). Jejich výroba je proto stále velmi nízká. V současnosti existuje jen několik málo výrobců těchto alternativních pojiv. Známé typy přírodních cementů jsou vyráběny společnostmi Vicat a St. Astier. V České republice se však tato pojiva nevyrábí vůbec. Roli těchto pojiv téměř výhradně převzal v moderním stavitelství portlandský cement. To však zcela neodpovídá tradici využívání těchto pojiv na našem území v minulosti (Příkryl et al. 2009). Jak zmiňuje Příkryl et al. (2010, 2011) a Příkryl a Šťastná (2010), na stavbu mnoha významných památek (především z období gotiky a baroka) byla často použita právě tato stavební pojiva. Přírodní hydraulické vápno či přírodní cement byly na území Čech a Moravy vyráběny a využívány ještě v minulém století (Hošek a Muk 1990). Jsou tak jednou z historických variant vápenného pojiva s vysoce hydraulickými vlastnostmi. Česká republika navíc disponuje značnými zásobami surovin, které lze k jejich výrobě použít (Láník a Cikrt 2001).

Jiná situace s využíváním alternativních pojiv však panuje ve Spojených státech amerických, kde je přírodní cement označován jako „Rosendale natural cement“ a certifikovaný americkou normou ASTM C 10 rozšířen nejen v restaurátorství, ale také v mnoha běžných stavebních postupech, kde nalézá uplatnění v interiérových i exteriérových aplikacích na omítky, podlahové desky či podezdívky (Hughes et al. 2009). Výhodou těchto pojiv je především nižší cena způsobená nižšími výrobními náklady spojená s nižší teplotou výpalu. Po těchto zkušenostech lze v budoucnu očekávat postupné zdokonalování stavebních pojiv produkovaných při nízkých teplotách a jejich rozšiřování v dalších aplikacích (Cummins 2006).



## 6.7. Možnosti směřování dalšího výzkumu

Tato disertační práce splnila vytyčené cíle experimentálního výzkumu a objasnila řadu otázek souvisejících s vlastnostmi vápenických surovin, alternativních hydraulických pojiv a jejich vzájemných vztahů. Během zpracovávání výsledků se však objevily nové otázky, jejichž řešení by však již překračovalo vytyčený rámec i rozsah této práce. Proto se spíše jedná o náměty, jež by mohly navázat na stávající výzkum.

První okruh otázek se týká detailnějšího rozboru výchozí suroviny, zejména kvantifikace rozmístění jednotlivých složek. Mineralogicko-petrografické studium by bylo žádoucí doplnit o kvantifikaci homogenity distribuce nekarbonátové složky v surovině, což by mohlo pomoci objasnit rozpory mezi určením stupně hydraulicity přepočty z chemických rozborů a pevnostním chováním experimentálních maltových směsí.

Druhý okruh možných příštích výzkumných témat by se měl zaměřit na podmínky kalcinace vápenických surovin, zejména vlivu tepla na úbytek hmotnosti a množství unikajícího  $\text{CO}_2$ . Dále by bylo možné provést u jednotlivých vzorků zkoušky reaktivity a rychlost hašení. Tento výzkum by tak přinesl nové pohledy na vlastnosti vypáleného materiálu a prohloubil by znalosti o jeho chování.

Další možností pokračování výzkumu by bylo provedení kvantitativní fázové analýzy vypáleného materiálu. Ta by byla vhodným nástrojem k dalšímu poznání studovaných materiálů, sestavení poměrů  $\text{CaO}$  mezi  $\text{C}_2\text{S}$  i určení případného podílu amorfních fází ve vypálených vzorcích. Vzhledem ke své náročnosti ale nebyla kvantitativní fázová analýza v této disertační práci blíže rozvíjena. Rozšíření znalostí o chování jednotlivých fází by představovalo zaměření další studie na přítomnost, podmínky vzniku a chování nereaktivních či málo reaktivních fází, konkrétně larnitu a „mrtvě páleného“ volného vápna.

Pokud se týká praktické využitelnosti jednotlivých typů vápenců, bylo by žádoucí pokračovat ve studiu mechanických vlastností maltových směsí. Při hodnocení mechanických vlastností by stálo za úvahu rozšířit jako počet zkušebních těles (s ohledem na velký rozptyl hodnot pro jednotlivá tělesa), tak typ zkoušek. To se týká zejména zkoušení pevnosti v prostém tlaku, kde by bylo žádoucí změnit geometrii zkušebních těles z krychlových na válcová s větším štíhlostním poměrem. Tato změna by dovolila, při použití vhodného zkušebního lisu a přídavných zařízení, stanovit nejen pevnost v prostém tlaku, ale též přetvárné vlastnosti před dosažením maximální síly potřebné pro porušení zkušebního tělesa. Tím by se podstatně rozšířil rozsah stanovených vlastností např. o modul pružnosti či přetvárnosti. Součástí studia mechanických vlastností by mělo být sledování vývoje těchto vlastností v delším časovém horizontu, než požaduje stávající norma i než bylo možné aplikovat v této práci. Spolu se stanovením standardních mechanických vlastností by se další výzkum mohl zaměřit i na rozbor odolnosti utuhlých maltových směsí vůči zvětrávacím procesům.

## 7. ZÁVĚR

Tato disertační práce se zaměřila na detailní studium vybraných vzorků vápenických surovin a z nich experimentálně vypálených přírodních hydraulických pojiv. Hlavním záměrem bylo objasnit spojitost mezi mineralogickým a chemickým složením vstupní suroviny (především obsahem a distribucí přítomných nekarbonátových složek) a jejich vlivem na vznik a vývoj nových fází během výpalu. Dalším cílem bylo zhodnotit vliv podmínek výpalu (především nejvyšší dosažené teploty a doby pálení) na vznik nových fází i zachování minerálních reliktvů. Výsledky práce byly získány na základě experimentálního výzkumu, který se uskutečnil ve třech vzájemně navazujících krocích, a to rozborů odebraných vápenických surovin, laboratorních výpalů a následných rozborů vypáleného materiálu a následně přípravy experimentálních maltových směsí a jejich odzkoušení.

Podle mineralogického a petrografického rozboru převládala ve všech studovaných vzorcích karbonátová složka (složená z kalcitu, méně dolomitu a dalších karbonátů). Nekarbonátovou příměs tvořil především křemen (a další formy  $\text{SiO}_2$ ) a jílové minerály – fylosilikáty (illit, kaolinit a chlorit). Na základě poměru v zastoupení těchto tří složek (karbonátové složky, křemité složky a jílových minerálů), bylo možné studované suroviny rozdělit na skupinu vzdušného vápna (A), tedy surovin s podílem karbonátů  $> 95$  hm. %; slabě hydraulické suroviny (B) s obsahem karbonátové složky 90–95 hm. %; středně hydraulické suroviny obsahujících 80–90 hm. % karbonátové složky a s výraznou převahou křemité příměsi nad fylosilikáty (C), případně relativně vyrovnaným poměrem křemité složky a fylosilikátů (D); a na silně hydraulické suroviny s převahou křemité složky (E) či silně hydraulické suroviny s relativně vyrovnaným poměrem křemité složky a fylosilikátů (F).

Jak následně potvrdily výsledky chemických analýz a výpočty hydraulických vlastností, celkový obsah a vzájemný poměr karbonátových a nekarbonátových složek významně ovlivnil výslednou hydraulicitu studovaných vzorků. Podle vypočtených indexů a modulů ( $H_I$ ,  $C_I$ ,  $V_I$  a  $M_H$ ) nejsilnější hydraulické vlastnosti vykazovaly ty suroviny, které obsahovaly vysoký podíl nekarbonátových příměsí a současně nízký podíl v zastoupení karbonátových minerálů. Typicky se jednalo o dvorecko-prokopské, radotínské, kurovické a úpohlavské vápence. Naopak nízký obsah nekarbonátových příměsí vedl ke slabé hydraulicitě surovin, která byla typická především pro vybrané kopaninské, kotýské a zlíchovské vápence. Výsledky analýz potvrdily i rozdílný vliv jednotlivých nekarbonátových složek na dosažené hydraulické vlastnosti. Křemen a další  $\text{SiO}_2$  fáze (i vzhledem k nejvyššímu zastoupení mezi nekarbonátovými minerály) nejvíce ovlivnily teoreticky dosaženou hydraulicitu. Platilo, že s narůstajícím obsahem této příměsi docházelo ve vzorcích k přímo úměrnému nárůstu hydraulicity. Vliv na hydraulické vlastnosti měly i jílové minerály (illit, kaolinit a chlorit). Jejich přítomnost se ale neprojevila v dosažené hydraulicitě vzorků tak výrazně, jako v případě křemene a  $\text{SiO}_2$ , ale ovlivnila spíše přítomnost nových fází vznikajících během výpalu, které jsou vázány na přítomnost hlinitých a železitých příměsí.

Mineralogické a chemické složení vstupní suroviny, ovlivňující teoreticky dosažený stupeň hydraulicity, měly přímý vliv na fázové změny a formování nových fází během výpalu. Tento předpoklad byl potvrzen experimentálními výpaly vápenických surovin a jejich detailní analýzou. Při výpalu surovin s vysokým obsahem nekarbonátových příměsí, především křemene a  $\text{SiO}_2$ , docházelo k tvorbě vápenatého křemičitanu larnitu ( $\beta$  formy  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{C}_2\text{S}$ ). Naopak při výpalu hornin s nízkou příměsí nekarbonátových složek, byly larnit a další vápenaté křemičitany (např. wollastonit) méně četné, v těchto materiálech převládalo volné vápno ( $\text{CaO}$ ). Ve vzorcích, které obsahovaly vyšší zastoupení hlinitých a železitých příměsí, docházelo ke vzniku dalších fází typických pro hydraulické vápno a přírodní cement, např. vápenaté hlinitany a hlinitokřemičitany (gehlenit) či vápenaté železitany a hlinitoželezitany (brownmillerit).

Na fázové složení vypáleného materiálu měla značný vliv i rovnoměrnost rozmístění nekarbonátových příměsí. Ke vzájemným reakcím docházelo především na kontaktech s karbonátovou základní hmotou. Při rovnoměrné distribuci příměsí byly reakce četnější, proto zde snáze vznikaly vápenaté křemičitany

(larnit) a další fáze. V případě přítomnosti shluků nekarbonátových fází pak docházelo k reakcím na těchto kontaktech. Nové fáze proto nebyly rovnoměrně rozmístěny ve vypáleném materiálu.

Podmínky výpalu (nejvyšší dosažená teplota a doba výpalu) ovlivnily jak fázové složení vypálených vzorků, tak i zachování minerálních relikvů. Při relativně nižších teplotách (850°C – 1050°C) a kratší době výpalu (3 h) docházelo ve vypálených vzorcích přednostně ke vzniku volného vápna, přechodných fází (wollastonitu) a často i k zachování minerálů z původní suroviny. Jednalo se především o nezreagované SiO<sub>2</sub>, zbytky kalcitu, živců či pyritu. Naopak při relativně vyšších teplotách (1100°C – 1200°C) a delší době výpalu byl ve vzorcích výrazněji zastoupen larnit, přechodné fáze a minerální relikty se zde vyskytovaly jen výjimečně. Studium surovin i vypálených vzorků tak byl potvrzen a zdokumentován přímý vliv primárního složení suroviny a distribuce složek i vliv podmínek výpalu vápenických surovin na formování nových fází.

Studium vlastností zkušebních maltových směsí bylo provedeno na 4 vybraných typech vápenců reprezentujících slabě, středně, silně i velmi silně hydraulické suroviny vypálené za teplot 1000°C, 1100°C a 1200°C. Jak ukázala měření fyzikálně-mechanických vlastností, pevnost v prostém tlaku i v tahu za ohybu byla spojena s dobou zrání a fázovým složením pojiva. Platilo, že naměřená pevnost zkušebních maltových trámčů vždy narůstala s dobou uložení v klimatické komoře. Nejnižší pevnosti tak dosahovaly trámce měřené po 7 dnech, nejvyšší pak vzorky uložené 182 dní. Celková pevnost byla spjata především s hydratací vápenatých křemičitanů. U vzorků měřených po 90 a 182 dnech se projevil i vliv karbonatace přítomného volného vápna. Nejvyšší pevnost při krátkodobých zkouškách (7 a 28 dní) vykazovaly vzorky s pojivem vypáleným při teplotě 1000°C. Naopak při dlouhodobých měřeních (po 90 a 182 dnech) vykazovaly nejvyšší pevnost vzorky z pojiv pálených při teplotách 1100°C a 1200°C. Velmi vysokou pevnost v prostém tlaku (maximálně 24,92 MPa po 90 dnech, resp. 40,27 MPa po 182 dnech) i v tahu za ohybu (maximálně 3,44 MPa po 90 dnech, resp. 5,83 MPa po 182 dnech) vykazovaly vzorky z vypáleného dvorecko-prokopského vápence (HPV/I/3). Jejich dosažená pevnost svědčila o mimořádných hydraulických vlastnostech srovnatelných se silně hydraulickými přírodními cementy. Na tomto materiálu se projevil výrazný vliv příznivé distribuce nekarbonátových složek v primární surovině. Relativně vysokou pevnost v tahu za ohybu pak vykazovaly i studované vzorky z vypáleného radotínského (HPV/IV/1) a přídolského vápence (HPV/V/1). Vysoký obsah nekarbonátových příměsí v kurovickém vápenci (HV/XI/2), společně, s vysokou teplotou výpalu a nedostatkem CaO pro vazby s křemičitými složkami, vedl k tvorbě málo reaktivního pojiva s nízkou mechanickou pevností. Ukázalo se tak, že suroviny s vysokým obsahem nekarbonátových příměsí je vhodné pálit jako přírodní cementy za relativně nízkých teplot (do 900°C). Vlastnosti studovaných pojiv dále dokumentovaly zkoušky doby tuhnutí, které potvrdily značné zastoupení vysoce reaktivního volného vápna ve vzorcích vypálených při 1000°C. Na základě dosažené pevnosti byly pro možné praktické využití nejlépe hodnoceny dvorecko-prokopské vápence vypálené při teplotách 1100°C a 1200°C. Z výsledků dále vyplynulo, že jako přírodní hydraulická pojiva lze úspěšně použít i radotínské a přídolské vápence vypálené při teplotách 1100°C a 1200°C.

Dosažené výsledky této práce vedly k detailnímu poznání vlastností a charakteristik historicky využívaných vápenických surovin, experimentálně vypáleného materiálu i zkušebních maltových směsí. Provedené analýzy a zkoušky potvrdily, že složení suroviny, rozmístění složek, teplota i doba výpalu mají zásadní vliv na tvorbu nových fází a tím i výsledné vlastnosti vzniklého pojiva. Výsledky práce jednoznačně prokázaly, že hodnocení přírodních surovin uvažovaných pro výrobu hydraulického vápna či přírodního cementu není možné provádět pouze na základě chemických analýz, které představují jen dílčí nástroj k určení hydraulických vlastností. Ke komplexnímu zhodnocení surovin je třeba doplnit detailní mineralogicko-petrografickou analýzu, experimentální výpaly a zhodnocení fyzikálně-mechanických vlastností daného pojiva v dlouhodobém časovém horizontu, a to dle možností až po 6, 9, 12, 18 či 24 měsících. Při studiu této problematiky se tak plně projevila vzájemná provázanost jednotlivých procesů i úskalí zpracovávání přírodních surovin, které se často vyznačují značně variabilním složením i vlastnostmi.

## 8. LITERATURA

Adámek J., Stehlík M., Koukal J., Schmid P., 2007. *Stavební materiály*. Brno, skripta FAST VUT v Brně, Akademické nakladatelství CERM, 205 str.

Anand S., Vrat P., Dahiya R. P., 2006. Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO<sub>2</sub> emissions from the cement industry. *Journal of Environmental Management* 79(4): 383–398.

Andersen M.D., Jakobsen H.J., Skibsted J., 2006. A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 36(1): 3–17.

Anderson D.A., Christensen D.W., Bahia H.U., Sharma M.G., Antle Ch.E., 1994. *Binder characterization and evaluation, Volume 3, Physical Characterization*. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington D. C., 491 str.

Arizzi A., Cultrone G., 2012. Aerial lime-based mortars blended with a pozzolanic additive and different admixtures: a mineralogical, textural and physical-mechanical study. *Construction and Building Materials* 31: 135–143.

Avenier C., Rosier B., Sommain D., 2007. *Ciment naturel*. Ouvrage, Paris, 176 str.

Baghaei Rad L., Downes I., Ye J., Adler D., Pease R.F.W., 2007. Economic approximate models for backscattered electrons. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 25(6): 2425–2429.

Balbín B., 1986. *Miscellanea historica regni Bohemiae. Prague (1679–1687)*. Český překlad z latinského originálu, vydáno 1986, Panoramas, Praha, 100 str.

Barbin V., Ramseyer K., Burns S.J., Decrouez D., Maier J.L., Chamay J., 1991. Cathodoluminescence signature of white marble artefacts. *MRS Proceedings, Symposium G – Materials Issues in Art and Archaeology II* 185: 299–308.

Barbin V., Schvoerer M., 1997. Cathodoluminescence et géosciences. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes* 325(3): 157–169.

Barr S., McCarter W.J., Suryanto B., 2015. Bond – strength performance of hydraulic lime and natural cement mortared sandstone masonry. *Construction and Building Materials* 84: 128–135.

Bárta J., Cmuntová M., Ježková H., Kořán J., Mudrová E., Neumannová Š., Pacáková L., 1985. *Závěrečná zpráva úkolu Řeporyje III. Surovina kámen. Etapa průzkumu podrobná. Stav ke dni 30.6.1984*. Geoindustria, Praha, 37 str, 63 příl.

Bárta R., 1961. *Chemie a technologie cementu*. Nakladatelství Československé akademie věd. Praha, 1108 str.

Benešová E., Eliáš M., Matějka A., 1968. Geology of the Kurovice klippe. *Sborník geologických věd*, 13: 7–33.

Benešová E., Hanzlíková E., Matějka A., 1962. *Příspěvek ke geologii kurovického bradla*. Zpráva geologického výzkumu v roce 1961, Praha, 185–186.

Bianco N., Calia A., Denotarpietro G., Negro P., 2013. Laboratory assessment of the performance of new hydraulic mortars for restoration. *Procedia Chemistry* 8: 20–27.

Blezard R.G., 2004. The History of Calcareous Cements. In: Hewlett P.C. (ed.) *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4<sup>th</sup> ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam, str. 1–24.



- Boero J., 1925. *Fabrication et emploi des chaux hydrauliques et ciments – Le matériel des cimenteries*. Librairie polytechnique, Paris/Liège, 44 str.
- Böke H., Çizer Ö., İpekoğlu B., Uğurlu E., Şerifaki K., Toprak G., 2008. Characteristics of lime produced from limestone containing diatoms. *Construction and Building Materials* 22(5): 866–874.
- Bolio-Arceo H., Glasser F.P., 1990. Formation of spurrite,  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ . *Cement and Concrete Research* 20(2): 301–307.
- Boynton R.S., 1980. *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 592 str.
- Brandštetr J., 1994. Tuhé produkty spalování uhlí. *Technický týdeník* 42(22): 11–12.
- Brandštetr J., Havlica J., 1996. Phase composition of solid residues of fluidized bed coal combustion, quality tests, and application possibilities. *Chemical Papers* 50(4): 188–194.
- Brunnerová Z., 1992. Výzkum a využívání karbonátových hornin v ČR. In: Kužvart M. (ed.) *Ložiska nerudných surovin ČR II. (nové poznatky za léta 1975 – 1990)*. UK v Praze, Praha, 631 str.
- Brunnerová Z., Cílek V., Procházka J., Reichmann F., Zima L., 1986. *Prognózní zhodnocení paleozoických vápenců v sv. části Barrandienu*. Ústřední ústav geologický, Praha, 47 str., 92 příl.
- Břízová L., Kroneš J., Krutský N., Zima K., 1994. *Závěrečná zpráva úkolu Úpohlavy, těžební průzkum – I. etapa. Surovina: cementářská a vápenická (jílovité vápence a vápnité slínovce)*. Stav ke dni: 31.3.1994. GET, s.r.o., Praha, 57 str., 154 příl.
- Bye G.C., 2011. *Portland Cement*. 3<sup>rd</sup> ed., ICE Publishing, London, 209 str.
- Cahn D., Greer W., Moir R., 1997. Atmospheric  $\text{CO}_2$  and the U.S. Cement Industry. *World Cement* 28(8): 64–68.
- Cailleux E., Marie-Vicotire E., Sommain D., 2006. Study of natural cement from the French Rhone – Alps region. In: Fort R., Alvarez de Buergo M., Gomez-Heras M., Vazquez-Calvo C. (eds.) *Heritage, Weathering and Conservation*, Vol. 1, Taylor and Francis, London, str. 77–84.
- Candlot E., 1906. *Ciments et chaux hydrauliques: Fabrication – Propriétés – Emploi*. 3<sup>ième</sup> ed., Librairie polytechnique, Paris/Liège, 346 str.
- Celik K., Jackson M.D., Mancio M., Meral C., Emwas A.H., Mehta P.K., Monteiro P.J.M., 2014. High-volume natural volcanic pozzolan and limestone powder as partial replacements for portland cement in self-compacting and sustainable concrete. *Cement and Concrete Composites* 45: 136–147.
- Cikrt M., 2012. Spotřeba paliva při výrobě cementu. *Silika*. Internetový časopis silikátové společnosti. 1/36.
- Cmuntová M., Hadač J., Němec V., Roessler J., Schmidt K., Zelinková Z., 1966. *Řeporyje. Surovina: cementářská*. Geindustria, Praha, 52 str., 22 příl.
- Cohen D., Ward C.R., 1991. SEDNORM—a program to calculate a normative mineralogy for sedimentary rocks based on chemical analyses. *Computers & Geosciences* 17(9): 1235–1253.
- Coriono G., 1997. *250 ans de l'École des Ponts et Chaussées en cent portraits*. Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 22 str.
- Correns C.W., 1939. Die Sedimentgesteine. In: Correns C.W. (ed.) *Die Entstehung der Gesteine. Ein Lehrbuch der Petrogenese*. Verlag von Julius Springer, Berlin, str. 116–262.
- Costigan A., Pavia S., Kinnane O., 2015. An experimental evaluation of prediction models for the mechanical behaviour of unreinforced, lime-mortar masonry under compression. *Journal of Building Engineering* 4: 283–294.

Cowper A.D., 2000. *Lime and Lime Mortars*. Donhead Publishing Ltd. Shaftesbury. First Published in 1927 for the Building Research Station, London, 96 str.

Cross W., Iddings J.P., Pirsson L.V., Washington H.S., 1902. A quantitative chemico-mineralogical classification and nomenclature of igneous rocks. *The Journal of Geology* 10(6): 555–690.

CSI/ECRA, 2009. *Development of state of the art-techniques in cement manufacturing: trying to look ahead*. Cement Sustainability Initiative (CSI) / European Cement Research Academy (ECRA).

Cuthbert F.L., Rowland R.A., 1947. Differential thermal analysis of some carbonate minerals. *American Mineralogist* 32(3-4): 111–116.

Čech J., Lanar M., Štefek V., 1979. *Souborné hodnocení surovinové základny cementárny Lochkov*. Geofond Praha, 37 str., 75 příl.

Čech S., Hradecká L., Laurin J., Štaffen Z., Švábenická L., Uličný D., 1996. *Úpohlavy quarry: record of late Turonian sea-level oscillations and synsedimentary tectonic activity. – Stratigraphy and Facies of the Bohemian-Saxonian Cretaceous Basin*. Field Trip Guide, 5<sup>th</sup> International Cretaceous Symposium, Freiberg, str. 32–34.

Čech S., Klein V., Kříž J., Valečka J., 1980. Revision of the Upper Cretaceous stratigraphy of the Bohemian Cretaceous Basin. *Věstník Ústředního ústavu geologického* 55(5): 277–296.

Česká geologická služba. *Geologická mapa 1 : 50 000*. Mapový list GM 02–43 Litoměřice. Vydala ČGS, Praha, 2009.

Česká geologická služba. *Geologická mapa 1 : 50 000*. Mapový list GM 12–41 Beroun. Vydala ČGS, Praha, 2009.

Česká geologická služba. *Geologická mapa 1 : 50 000*. Mapový list GM 12–42 Zbraslav. Vydala ČGS, Praha, 2009.

Česká geologická služba. *Geologická mapa 1 : 50 000*. Mapový list GM 25–31 Kroměříž. Vydala ČGS, Praha, 2009.

Česká geologická služba. *Geologická mapa 1 : 50 000*. Mapový list GM 33–21 Slavonice. Vydala ČGS, Praha, 2009.

ČSN EN 196-3 (722100). *Metody zkoušení cementu – Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti*. Český normalizační institut 2017, 16 str.

ČSN EN 459-1 (722201). *Stavební vápno – Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody*. Český normalizační institut 2002, Praha, 53 str.

ČSN EN 459-2 (722201). *Stavební vápno – Část 2: Zkušební metody*. Český normalizační institut 2002, Praha, 56 str.

Danilatos G.D., 1986. Colour micrographs for backscattered electron signals in the SEM. *Scanning* 8(1): 9–18.

Davey N., 1961. *A history of building materials*. Phoenix House, London, 260 str.

de Caritat P., Bloch J., Hutcheon I., 1994. LPNORM: A linear programming normative analysis code. *Computers & Geosciences* 20(3): 313–347.

De Gree A., 2016. *The History and Working Principle of the Scanning Electron Microscope (SEM)*. [online] Dostupný na: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3995> [citováno: 26. 7. 2016]

Degryse P., Elsen J., 2003. *Industrial Minerals – Resources, Characteristics and Application*. Leuven University Press, Leuven, 297 str.

- Delatte N.J., 2001. Lessons from Roman cement and concrete. *Journal of Professional Issues in Engineering Education and Practice* 127(3): 109–115.
- Dibdin W.J., 2008. *Lime, Mortar, & Cement: Their Characteristics and Analyses – with an account of Artificial Stone and Asphalt*. Real Books, London, 238 str.
- Domone P., Illston J., 2010. *Construction Materials: Their Nature and Behaviour*. 4<sup>th</sup> ed., Developments in the Science and Technology of Composite Materials, CRC Press, London, 568 str.
- Dudek A., Fediuk F., Palivcová, 1962. *Petrografické tabulky*. Nakladatelství ČSAV, Praha, 303 str.
- Dumolard F., Viallet C., 1860. *Ciment Grenoblois exploité et fabriqué à la Porte de France de Grenoble*. F. Allier père et fils, Grenoble, 12 str.
- Dunham R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional textures. *Mem. Am. Assoc. Pet. Geol.* 1: 108–121.
- Dvořák J., 1998. Horniny jako stavební materiál zámku Uherčice. *Zprávy památkového ústavu v Brně*, 2, 42 str.
- Eckel E., 2005. *Cements, limes and plasters*. A facsimile of the 3<sup>rd</sup> ed., Donhead Publishing, Dorset, 795 str.
- Edison M.P., 2007. Natural Cement in the 21<sup>st</sup> Century. *Journal of ASTM International* 4(1): 1-10.
- Ekrt B., Košťák M., Mazuch M., Valíček J., Voigt S., Wiese F., 2001. Short note on new records of late Turonian (Upper Cretaceous) marine reptile remains from the Úpohlavy quarry (NW Bohemia, Czech Republic). *Bulletin of Geosciences* 76(2): 101–106.
- Elert K., Rodriguez-Navarro C., Sebastian Pardo E., Hansen E., Cazalla O., 2002. Lime mortars for the conservation of historic buildings. *Studies in Conservation* 47(1): 62–75.
- Elsen J., Mertens G., Snellings R., 2011a. Portland cement and other calcareous hydraulic binders: history, production and mineralogy. In: Christidis G.E. (ed.) *Advances in the Characterization of Industrial Minerals*. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, Vol. 9, European Mineralogical Union, London, str. 441–479.
- Elsen J., Mertens G., Van Balen K., 2011b. Raw materials used in ancient mortars from the Cathedral of Notre-Dame in Tournai (Belgium). *European Journal of Mineralogy* 23(6): 871–882.
- Exner J., Matouš J. 1981. *Výzkum karbonátových surovin Barrandienu (Lokalita Kosoř a Roblín-Kuchařík), geoelektrický průzkum, závěrečná zpráva*. Geofyzika Brno, závod Praha, Praha, 21 str., 3 příl.
- Fiala F., 1970. Silurské a devonské diabasy Barrandienu. *Sborník geologických věd* 17(7): 7–89.
- Fiala J., 1994. Kvalitativní a kvantitativní fázová analýza. In: Smrčok L. (ed.) *Difrakcia na polykrystalických látkách*. Vydavatelstvo R & D Print, Bratislava, str. 231–254.
- Fiala J.R., 1926. *Kruhovka – 1. a 2. díl*. Jednota pro zvelebení průmyslu cihlářského, Brno, 206 str.
- Fidler H., 1879. *Notes on building construction, arranged to meet the requirements of the syllabus of the science and art department of the committee of council on education, South Kensington*. Rivingtons, London, 503 str.
- Findley L., 2005. *Building Change: Architecture, Politics and Cultural Agency*. Routledge, New York, 228 str.
- Folk R.L., 1959. Practical petrographic classification of limestones. *AAPG Bulletin* 43(1): 1–38.

- Folk R.L., 1962. Spectral subdivision of limestone types. In: Ham W.E. (eds.) *Classification of carbonate Rocks-A Symposium: American Association of Petroleum Geologists Memoir*, Vol. 1, str. 62–84.
- Francis A.J., 1977. *The Cement Industry 1796–1914: A History*. Newton Abbot, North Pomfret, Vt. David & Charles, London, 319 str.
- Franke W., 1989. Variscan plate tectonics in Central Europe—current ideas and open questions. *Tectonophysics* 169(4): 221–228.
- Franke W., 2000. The mid-European segment of the Variscides: Tectonostratigraphic units, terrane boundaries and plate tectonic evolution. In: Franke W., Haak W., Oncken O, Tanner D. (eds.) *Orogenic processes: Quantification and modelling in the Variscan belt*. Geological Society Special Publication, London, Vol. 179, str. 35–63.
- Freas R.C., Hayden J.S., Pryor C.A., 2006. Limestone and dolomite. In: Kogel J., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. (eds.) *Industrial Minerals and Rocks*. 7<sup>th</sup> ed., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton (CO), USA, str. 581–595.
- Friedman D., 2010. *Historical Building Construction: Design, Materials, and Technology*. 3<sup>rd</sup> ed., W. W. North, New York, 319 str.
- Furlan V., Bisseger P., 1975. Les mortiers anciens, histoire et essais d' analyse scientifique. *Revue suisse d'art et d'archéologie* 32: 2–14.
- Gachová L., 2003. *Kvalitativní podklady výroby vápennatého hydrátu*. VUT FCH, Brno, 43 str.
- García R., de la Villa R.V., Vegas I., Frías M., de Rojas M.S., 2008. The pozzolanic properties of paper sludge waste. *Construction and Building Materials* 22(7): 1484–1490.
- Gartner E.M., 2004. Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements. *Cement and Concrete Research* 34(9): 1489–1498.
- Ghosh S.N., Rao P.B., Paul A.K., Raina K., 1979. The chemistry of dicalcium silicate mineral. *Journal of Materials Science* 14(7): 1554–1566.
- Ghosh S.N., 2002. *Advances in cement technology: chemistry, manufacture and testing*. 2<sup>nd</sup> ed., Tech Books International, New Delhi, 804 str.
- Giavarini C., Ferretti A.S., Santarelli M.L., 2006. Mechanical characteristics of Roman “opus caementicium”. In: Kourkoulis S.K. (ed.) *Fracture and Failure of Natural Building Stones*. Springer, Berlin, str. 107–120.
- Gillberg B., Fagerlund G., Jönsson Å., Tillman A.M., 1999. *Betong och miljö [Concrete and environment]*. Stockholm: AB Svensk Byggtjenst, 83 str.
- Glasser F.P., 1973. The formation and thermal stability of spurite, Ca<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Cement and Concrete Research* 3(1): 23–28.
- Gloeckner P., Hubáček J., Kroneš J., Krutský N., Zelinková Z., 1990. *Těžební průzkum Úpohlavy. Jílovité vápence a vápenné slínovce. Stav ke dni 31.5.1989*. Geoindustria, Praha, 40 str., 177 příl.
- Goldstein J., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Roming A.D., Lyman Ch.E., Fiori Ch., Lifshin E., 1992. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Material Scientists, and Geologists*. Plenum Press, New York, 840 str.
- Golovastikov N.I., Matveeva R.G., Belov N.V., 1975. Crystal structure of the tricalcium silicate 3CaO–SiO<sub>2</sub> = C<sub>3</sub>S. *Soviet Physical Crystallography* 20(4): 441.



- Gosselin C., Verges-Belmin V., Royer A., Martinet G., 2009. Natural cement and monumental restoration. *Materials and Structures* 42(6): 749–763.
- Goswami G., Padhy B.P., Panda J.D., 1989. Thermal analysis of spurrite from a rotary cement kiln. *Thermal Analyses* 35(4): 1129–1136.
- Grilo J., Faria P., Veiga R., Santos Silva A., Silva V., Velosa A., 2014a. New natural hydraulic lime mortars – physical and microstructural properties in different curing conditions. *Construction and Building Materials* 54: 378–384.
- Grilo J., Santos Silva A., Faria P., Gameiro A., Veiga R., Velosa A., 2014b. Mechanical and mineralogical properties of natural hydraulic lime-metakaolin mortars in different curing conditions. *Construction and Building Materials* 51: 287–294.
- Gualtieri A.F., Viani T.A., Montanari C., 2005. Quantitative phase analysis of hydraulic limes using the Rietveld method. *Cement and Concrete Research* 36(2): 401–406.
- Gullota D., Goidanich S., Tedeschi C., Nijland T.G., Toniolo L., 2013. Commercial NHL-containing mortars for the preservation of historical architecture. Part 1: Compositional and mechanical characterisation. *Construction and Building Materials* 38: 31–42.
- Hahn T.F., Kemp E.L., 1994. *Cement mills along the Potomac River*. WV: West Virginia University Press, Morgantown, 16 str.
- Hanley R., Pavia S., 2008. A study of the workability of natural hydraulic lime mortars and its influence on strength. *Materials and Structures* 41(2): 373–381.
- Havlena V., Pešek J., 1980. Stratigrafie, paleogeografie a základní strukturální členění limnického permokarbonu Čech a Moravy. *Sborník Západočeského Muzea Plzeň* 34: 1–144.
- Havlíček V., 1981. Development of a linear sedimentary depression exemplified by the Prague Basin (Ordovician – Middle Devonian, Barrandian, Central Bohemia). *Sborník geologických Věd, G* 35: 7–48.
- Havlíček V., Horný R., Chlupáč I., Šnajdr M., 1958. *Průvodce ke geologickým exkurzím do Barrandienu*. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 157 str.
- Helan B., 1933. *Hospodárné pálení v cihelnách a vápenicích*. Staviva, Brno, 276 str.
- Helan B., Klement K., 1960. *Vápnó – výroba a použití*. SNTL, Praha, 228 str.
- Henry A., Stewart, J., 2011. *Practical building conservation. Mortars, renders & plasters*. Ashgate Publishing, Farnham, 643 str.
- Hill N., Holmes S., Mather D., 1992. *Lime and Other Alternative Cements*. Intermediate Technology Publications, London, 328 str.
- Hillier S., 2000. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay Minerals* 35(1): 291–302
- Hladil J., 1996. *Karbonátová sedimentární tělesa I. – Jejich vznik a vývoj*. Přírodovědecká fakulta Masarykovy Univerzity, Katedra geologie a paleontologie, Brno, 100 str.
- Hlaváč J., 1981. *Základy technologie silikátů*. Nakladatelství technické literatury, Praha, 516 str.
- Hlavatý J., 1954. *Průzkum slínovců Tlumačov, 1953 – 1954. Stav k 30.9.1954*. Nerudný průzkum Brno, Brno, 26 str., 12 příl.
- Holec F., 1961. Branické vápencové lomy. *Časopis Společnosti přátel starožitností* 69: 204–212.
- Holec F., 1962. Branické vápenky. *Časopis Společnosti přátel starožitností* 70: 197–201.

- Holmes S., Wingate M., 1997. *Building with Lime*. Intermediate Technology Publications, London, 309 str.
- Horváth A., 2004. Construction materials and the environment. *Annual Review of Environment and Resources* 29: 181–204.
- Hossain M.M., Karim M.R., Hossain M.K., Islam M.N., Zain M.F.M., 2015. Durability of mortar and concrete containing alkali-activated binder with pozzolans: A review. *Construction and Building Materials* 93: 95–109.
- Hošek J., Losos L., 2007. *Historické omítky, průzkum, sanace, typologie*. Grada Publishing, a.s., Praha, 168 str.
- Hošek J., Muk J., 1990. *Omítky historických staveb*. SPN, Praha, 144 str.
- Houzar S., Leichmann J., 2003. Application of cathodoluminescence to the study of metamorphic textures in marbles from the eastern part of the Bohemian Massif. *Bulletin of Geosciences* 78(3): 241–250.
- Hrzina P., 1993. *Závěrečná zpráva Lochkov*. GMS a.s., Praha, 10 str.
- Hrzina P., Kebrt M., Lanar M., Pacáková L., Štefek V., 1992. *Kosoř – Hvízd'alka. Surovina: cementářská. Etapa: těžební*. GMS Praha. MS Geofond Praha, 48 str., 58 příl.
- Hrzina P., Koroš I., Krutský N., Lanar M., Štefek V., 2004. *Úpohlavy – Chotěšov (č. ložiska B 3 063700), závěrečná zpráva úkolu s výpočtem zásob. Etapa: podrobný průzkum, surovina: cementářská a na odsířování (vápence jílovité), stav ke dni 29.1.2004*. GET, s.r.o., Praha, 100 str., 156 příl.
- Hrzina P., Koroš I., Krutský N., Pechar T., 2009. *Závěrečná zpráva Úpohlavy – Chotěšov 2009 (č. ložiska B3 063700), etapa: těžební průzkum, surovina: vápence jílovité*. GET, s.r.o., Praha, 87 str., 76 příl.
- Hrzina P., Krutský N., 1998. *Závěrečná zpráva úkolu Úpohlavy – těžební průzkum. Surovina: vápence jílovité (cementářská surovina a surovina na osířování)*. Stav ke dni: 31.12.1998. GET, s.r.o., Praha, 59 str., 276 příl.
- Hughes J.J., Jaglin D., Kozłowski R., Mucha D., 2009. Roman cements – Belite cements calcined at low temperature. *Cement and Concrete Research* 39(2): 77–89.
- Hughes J.J., Sugden D.B., Jaglin D., Mucha D., 2008. Calcination of Roman cement: A pilot study using cement – stones from Whitby. *Constructional and Building Materials* 22(7): 1446–1455.
- Humphreys K., Mahasenan M., 2002. *Toward a Sustainable Cement Industry. Sub-Study 8: Climate Change*. World Business Council for Sustainable Development, 34 str. + 2 append.
- Cháb J., 1993. General problems of the TB (Teplá-Barrandian) Precambrian, Bohemian Massif, the Czech Republic. *Věstník Českého geologického ústavu* 68(4): 1–6.
- Cháb J., Suk M., 1977. *Regionální metamorfóza na území Čech a Moravy*. Knihovna Ústředního ústavu geologického, Praha, sv. 50, 156 str.
- Chabannes M., Garcia-Diaz E., Clenc L., Bénétet J.Ch., Becquart F., 2017. *Lime Hemp and Rice Husk-Based Concretes for Building Envelopes*. Springer, Cham, 104 str.
- Chaloupský J., Červenka J., Jetel J., Králík F., Líbalová J., Píchová E., Pokorný J., Pošmourný K., Sekyra J., Shrbený O., Šalanský K., Šrámek J., Václ J., 1989. *Geologie Krkonoš a Jizerských hor*. ČGÚ v nakladatelství Academia, Praha. 288 str.
- Chantray F., 1979. *Les cent chauffours d'Antoing à Tournai*. Section archéologie industrielle de la SRHAT, 320 str.

- Charola A.E., Henriques F.M., 1999. Hydraulicity in lime mortars revisited. In: Bartos P., Groot C., Hughes J.J. (eds.) *Proceedings of the RILEM International Workshop 'Historic Mortars: Characteristics and Tests'*, Paisley, Scotland, str. 95–104.
- Chen C., Habert G., Bouzidi Y., Jullien A., 2010. Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *Journal of Cleaner Production* 18(5): 478–485.
- Chlupáč I., 1953. Stratigrafická studie o hraničních vrstvách mezi silurem a devonem ve středních Čechách. *Sborník ústředního ústavu geologického* 20: 277–380.
- Chlupáč I., 1957. Faciální vývoj a biostratigrafie středočeského spodního devonu. *Sborník ústředního ústavu geologického* 23: 369–485.
- Chlupáč I., 1983. Stratigraphical position of Barrande's paleontological localities in the Devonian of Central Bohemia. *Časopis pro mineralogii a geologii* 23(3): 261–275.
- Chlupáč I., 1993. *Geology of the Barrandian*. Senckenberg Buch, Frankfurt am Main, 163 str.
- Chlupáč I., 1999. *Vycházky za geologickou minulostí Prahy a okolí*. Academia, Praha, 280 str.
- Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z., 2002. *Geologická minulost České republiky*. Academia, Praha, 436 str.
- Chlupáč I., Havlíček V., Kříž J., Kukul Z., Štorch P., 1998. *Palaeozoic of the Barrandian (Cambrian to Devonian)*. Czech Geological Survey, Prague, 183 str.
- Chlupáč I., Jaeger H., Zikmundová J., 1972. The Silurian-Devonian boundary in the Barrandian. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 20(1): 104–174.
- Chlupáč I., Kukul Z., 1988. Possible global events and the stratigraphy of the Palaeozoic of the Barrandian (Cambrian-Middle Devonian, Czechoslovakia). *Sborník geologických věd* 43: 83–146.
- Chlupáč I., Lukeš P., Paris F., Schönlaub H.P., 1985. The Lochkovian-Pragian boundary in the Lower Devonian of the Barrandian area (Czechoslovakia). *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt* 128(1): 9–41.
- Chlupáč I., Oliver W.A., 1989. Decision on the Lochkovian-Pragian boundary stratotype (Lower Devonian). *Episodes* 12(2): 109–113.
- Choquette P.W., Cox A., Meyers W., 1992. Characteristics, distribution and origin of porosity in shelf dolostones: Burlington-Keokuk formation (Mississippian), U.S. mid-continent. *Journal of Sedimentary Petrology* 62(2): 67–189.
- IEA, 2007. *Tracking Industrial Efficiency and CO<sub>2</sub> emissions*. International Energy Agency (IEA), Head of Communication and Information Office, Paris, France, 321 str.
- IEA, 2017. *Key world energy statistics*. International Energy Agency (IEA), Paris, France, 91 str.
- Ingham J., 2011. *Geomaterials under the Microscope: A Colour Guide*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 192 str.
- Jackson M., Deocampo D., Marra F., Scheetz B., 2010. Mid-Pleistocene pozzolanic volcanic ash in ancient Roman concretes. *Geoarchaeology* 25(1): 36–74.
- Jambor J., 1953. *Chemické rozbor v stavebnictve*. Slovenská akademie vied, Bratislava, 568 str.
- Jeffery J.W., 1952. The crystal structure of tricalcium silicate. *Acta Crystallographica* 5(1): 26–35.
- Johnson W.M., Maxwell J.A., 1981. *Rock and Mineral Analysis*. 2<sup>nd</sup> ed., J. Wiley, New York., 489 str.

- Jost K.H., Ziemer B., Seydel R., 1977. Redetermination of the structure of  $\beta$ -dicalcium silicate. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 33(6): 1696–1700.
- Juenger M.C.G., Winnefeld F., Provis J.L., Ideker J.H., 2011. Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research* 41(12): 1232–1243.
- Jupe A.C., Cockcroft J.K., Barnes P., Colston S.L., Sankarb G., Hall C., 2001. The site occupancy of Mg in the brownmillerite structure and its effect on hydration properties: an X-ray/neutron diffraction and EXAFS study. *Journal of Applied Crystallography* 34(1): 55–61.
- Jupe A.C., Wilkinson A.P., Luke K., Funkhouser G.P., 2007. Slurry consistency and in situ synchrotron X-ray diffraction during the early hydration of Portland cements with calcium chloride. *Journal of the American Ceramic Society* 90(8): 2595–2602.
- Kackstaetter U.R., 2014. SEDMIN-Microsoft Excel™ spreadsheet for calculating fine-grained sedimentary rock mineralogy from bulk geochemical analysis. *Central European Journal of Geosciences* 6(2): 170–181.
- Kachlík V., 2003. *Geologický vývoj území České republiky*. SURAO Praha, 65 str.
- Kalagri A., Karatasios I., Kilikoglou V., 2014. The effect of aggregate size and type of binder on microstructure and mechanical properties of NHL mortars. *Construction and Building Materials* 53: 467–474.
- Kalášek J., 1954. *Závěrečná zpráva o výzkumu vápencového ložiska u Uherčic, okres Mor. Budějovice*. Ústřední ústav geologický, Praha, 30 str., 13 příl.
- Kalášek J., Polák A., 1950. *Soupis lomů ČSR, č. 41. – okres Moravské Budějovice*. Ústřední ústav geologický, Praha, 70 str.
- Kalášek J., Weiss J., 1954. *Závěrečná zpráva o výzkumu vápencového ložiska u Uherčic*. Ústřední ústav geologický, Praha, 30 str., 14 příl.
- Kallauner O., 1951. *Chemická technologie žárnin*. Technicko-vědecké vydavatelství, Praha, 272 str.
- Kirschenbaum H., 1983. The classical chemical analysis of silicate rocks – the old and the new. *Geological Survey Bulletin*, 1547, United States Government Printing Office, Washington, 55 str.
- Klemm W.A., Berger R.L., 1972. Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide: Part I. Portland cement. *Cement and Concrete Research* 2(5): 567–576.
- Klenner J., Meintrup E., Rother W., 1980. Hydraulic lime burning in the suspension calciner. *ZKG, Zement-Kalk-Gips, Edition A* 33(10): 498–503.
- Klisińska-Kopacz A., Tišlova R., Adamski G., Kozłowski R., 2010. Pore structure of historic and repair Roman cement mortars to establish their compatibility. *Journal of Cultural Heritage* 11(4): 404–410.
- Konta J., 1973. *Quantitative system of residual rocks, sediments and volcanoclastic deposits*. Universita Karlova, Praha, 375 str.
- Koptíková L., Bábek O., Hladil J., Kalvoda J., Slavík L., 2010a. Stratigraphic significance and resolution of spectral reflectance logs in Lower Devonian carbonates of the Barrandian area, Czech Republic; a correlation with magnetic susceptibility and gamma-ray logs. *Sedimentary Geology* 225(3-4): 83–98.
- Koptíková L., Hladil J., Slavík L., Čejchan P., Bábek O., 2010b. Fine-grained non-carbonate particles embedded in neritic to pelagic limestones (Lochkovian to Emsian, Prague synform, Czech Republic): composition, provenience and links to magnetic susceptibility and gamma-ray logs. *Geologica Belgica* 13(4): 407–430.



- Kováč M., Plašianka D., 2003. *Geologická stavba oblasti na styku Alpsko-karpatsko-panonské soustavy a přilehlých svahů Českého masivu*. Univerzita Komenského, Bratislava, 88 str.
- Kovanda J., Balatka B., Bernard J., Brunnerová Z., Březinová D., Bukanovská M., Cílek V., Fridrichová M., Havlíček V., Holub V., Hrdlička V., Chlupáč I., Kadlecová R., Kachlík V., Kaprasová E., Kleček M., Král J., Kříž J., Lochmann Z., Lysenko V., Mašek J., Šalanský K., Tomášek M., Zelenka P., 2001. *Neživá příroda Prahy a jejího okolí*. Academia, Praha, 216 str.
- Kozlovce P., 2010. *Vápence Českého krasu a jejich využití pro hydraulická vápna a přírodní cementy*. Přírodovědecká fakulta UK Praha, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, 32 str., 16 příl.
- Kozlovce P., 2012. *Experimentální výzkum vápenců barrandienské oblasti s ohledem na jejich možné využití pro výpal hydraulických vápen a přírodního cementu*. Přírodovědecká fakulta UK Praha, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, 59 str., 40 příl.
- Kozlovce P., Příkryl R., 2013. Re-evaluation of Lower Palaeozoic limestones from the Prague Basin (Barrandian area, Czech Republic) as a raw material for production of natural hydraulic lime and/or natural cement. In: Johnsson E. (ed.) *Mineral deposit research for a high-tech world*. Vol. 4. Proceedings of the 12th SGA Biennial Meeting 2013, 12–15 August 2013, Uppsala, Sweden, str. 1802–1805.
- Kozłowski R., Hughes J.J., Weber J., 2010. Roman cements: key materials of the built heritage of the 19th century. In: Boştenaru D., Příkryl R., Török Á. (eds.) *Materials, Technologies and Practice in Historic Heritage Structures*. Springer, Dordrecht, str. 259–277.
- Kraus I., 1985. *Úvod do strukturní rentgenologie*. Academia, Praha, 231 str.
- Kreijger P.C., 1984. The skin of concrete composition and properties. *Matériaux et Construction*, 17(4): 275–283.
- Krüger H., Kahlenberg V., 2005. Incommensurately modulated ordering of tetrahedral chains in  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  at elevated temperatures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 61(6): 656–662.
- Krutský N., 1983. Ložiska průmyslových hornin – vápence. In: Kužvart M. (ed.) *Ložiska nerudních surovin ČSR*. UK v Praze, Praha, 521 str.
- Krutský N., 1992. Vápence. In: Kužvart M. (ed.) *Ložiska nerudních surovin ČR II. (nové poznatky za léta 1975 – 1990)*. UK v Praze, Praha, 631 str.
- Krutský N., Zelinková Z., 1977. Úpohlavy – západ. *Surovina: jílovité vápence a vápnité slinovce (cementářská a vápenická)*. Geindustria, Praha, 94 str., 19 příl.
- Kříž J., 1992. *Silurian field excursions: Prague Basin (Barrandian), Bohemia*. National Museum of Wales, Geological Service 13, Cardiff, 111 str.
- Kříž J., 1999. *Geologické památky Prahy*. Český geologický ústav, Praha, 278 str.
- Kříž J., Dufka P., Jaeger H., Schönlaub H.P., 1993. The Wenlock/Ludlov boundary in the Prague Basin (Bohemia). *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt* 136(4): 809–839.
- Kříž J., Jaeger H., Paris F., Schönlaub H.P., 1986. Přídolí—the fourth subdivision of the Silurian. *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt* 129(2): 291–360.
- Kříž J., Schmittová L., 1963. Stratigrafické a paleontologické poměry Ortocérového lůmku u Lochkova. *Časopis Národního muzea, oddělení přírodní vědy* 132: 39–44.
- Křtěnová M., Eisenhammerová R., Dušek P., 2010. *Dotěžení a rekultivace DP Řeponyje*. Ekola group, spol. s.r.o., Oznámení záměru, Praha, 92 str.

- Kühl H., 1952. *Zement–Chemie*. Verlag Technik, 66/1, Berlin, 40 str.
- Kukal Z., 1985. *Vývoj sedimentů Českého masivu*. Academia, Praha, 221 str.
- Kurdowski W., 2014. *Cement and concrete chemistry*. Springer, Dordrecht, 705 str.
- Lanas J., Pérez Bernal J.L., Bello M.A., Alvarez Galindo J.I., 2004. Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars. *Cement and Concrete Research* 34(12): 2191–2201.
- Lanas J., Sirera R., Alvarez J.I., 2005. Compositional changes in lime-based mortars exposed to different environments. *Thermochimica Acta* 429(2): 219–226.
- Láník J., Cikrt M., 2001. *Dvě tisíciletí vápenictví a cementářství v českých zemích*. Svaz výrobců cementu a vápna Čech, Moravy a Slezska, Výzkumný ústav maltovin Praha spol. s.r.o., Praha, 201 str.
- Laube N., Hergarten S., Neugebauer H.J., 1996. MODUSCALC—A computer program to calculate a mode from a geochemical rock analysis. *Computers & Geosciences* 22(6): 631–637.
- Lea F.M., 1970. *The Chemistry of Cement and Concrete*. 3<sup>rd</sup> ed., Edward Arnold Publishers Limited, London, 727 str.
- Lederová J., Suchardová M., Leber P., Svoboda M., 2008. Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot. *Stavebnictví* 2(4): 7 str.
- Littmann E.R., 1966. The classification and analysis of ancient calcareous materials. *American Antiquity* 31(6): 875–878.
- Low I.M., Hakami A., Shaikh F., 2017. *High Performance Natural Fiber-Nanoclay Reinforced Cement Nanocomposites*. Springer, Charn, 104 str.
- Ložek V., 1968. Paleogeografický výzkum čs. holocénu. *Zprávy o geologických výzkumech v roce 1966*, Praha, str. 355–357.
- Machel H.G., 2000. Application of Cathodoluminescence to Carbonate Diagenesis. In: Pagel M., Barbin V., Blanc P., Ohnenstetter D. (eds.), 2000. *Cathodoluminescence in Geosciences: An Introduction*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, str. 271–301.
- Mahel' M., 1986. *Geologická stavba československých Karpat / Palealpínske jednotky I*. Veda, Bratislava, 503 str.
- Maki I., Goto K., 1982. Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research* 12(3): 301–308.
- Malhotra V.M., Mehta P.K., 1996. *Pozzolan and Cementitious Materials: Lightning Source*. Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 191 str.
- Malik A., Tanusree Ch., Rao K.S., Kumar D., 2017. Experiments to determine static and dynamic tensile strength of Deccan Trap Rocks, India. *Procedia Engineering* 191: 946–953.
- Malkovský M., 1975. Paleogeography of the Miocene of the Bohemian Massif. *Věstník Ústředního ústavu geologického* 50: 27–31.
- Maravelaki-Kalaitzaki P., 2007. Hydraulic lime mortars with siloxane for waterproofing historic masonry. *Cement and Concrete Research* 37(2): 283–290.
- Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., Karatasios I., Kilikoglou V., 2005. Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete. *Cement and Concrete Research* 35(8): 1577–1586.
- Marek F., 1973. *Závěrečná zpráva Vápence moldanubika. Surovina: karbonáty. Etapa průzkumu: vyhledávací. Stav ke dni 30. 9. 1973*. Geoindustria, závod Brno, 70 str., 141 příl.

- Maroušek J., 1972. *Vápence moldanubika – oblast Uherčicko, geoelektrická měření 1970–71*. Geoindustria, Praha, 9 str., 8 příl.
- Marra F., Danti A., Gaeta M., 2015. The volcanic aggregate of ancient Roman mortars from the Capitoline Hill: Petrographic criteria for identification of Rome's "pozzolans" and historical implications. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 308: 113–126.
- Marshall D.J., Kop O.C., 2000. The status of the standards program of the Society for Luminescence Microscopy and Spectroscopy. In: Pagel M., Barbin V., Blanc P., Ohnenstetter D. (eds.) *Cathodoluminescence in Geosciences: An Introduction*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, str. 271–301.
- Marusin S.L., 1996. Ancient concrete structures. *Concrete International* 18(1): 56–58.
- Matte P., Maluski H., Rajlich P., Franke W., 1989. Terrane boundaries in the Bohemian Massif: result of large-scale Variscan shearing. *Tectonophysics* 177(1-3): 150–170.
- McNally G.H., 1998. *Soil and rock construction materials*. E & FN Spon, London, 403 str.
- Meade R.K., 1926. *Portland cement: its composition, raw materials, manufacture, testing and analysis*. 3<sup>rd</sup> ed., The Chemical Publishing Co., Easton, 707 str.
- Mertens G., Elsen J., Laduron D., Brulet R., 2006. Minéralogie des silicates de calcium présents dans des mortiers anciens à Tournai. *Revue d'Archéométrie* 30: 61–65.
- Miche H., Simler R., Affaton P., Mickala O., Boudzoumou F., Mbina M., 2013. New computerized method for the geochemical classification of Precambrian carbonate rocks: case of a set of African cap carbonates. *International Journal of Geosciences* 4(10): 37–49.
- Mišík M., Čičel B., Marková M., 1958. Mineralogicko-petrografický rozbor a genéza pukaneckých ílov. *Geologická práce* 49: 123–148.
- Moropoulou A., Bakolas A., Anagnostopoulou S., 2005. Composite materials in ancient structures. *Cement and Concrete Composites* 27(2): 295–300.
- Moropoulou A., Bakolas A., Bisbikou K., 2001. Investigation of the technology of historic mortars. *Journal of Cultural Heritage* 1(1): 5–45.
- Moropoulou A., Bakolas A., Moundoulas P., Aggelakopoulou E., Anagnostopoulou S., 2013. Optimization of compatible restoration mortars for the earthquake protection of Hagia Sophia. *Journal of Cultural Heritage* 14(3): e147–e152.
- Moropoulou A., Polikreti K., 2009. Principal Component Analysis in monument conservation: Three application examples. *Journal of Cultural Heritage* 10(1): 73–81.
- Moropoulou A., Tsiourva T., Bisbikou K., Biscontin G., Bakolas A., Zendri E., 1996. Hot lime technology imparting high strength to historic mortars. *Construction and Building Materials* 10(2): 151–159.
- Morsel H., Parent J.F., 1991. *Les industries de la région grenobloise*. Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 258 str.
- Moss J.B., 1971. *Properties of engineering materials*. Butterworths, London, 332 str.
- Müller Ch. J., 2005. *Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics*. PhD. thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 159 str.
- Mumme W.G., 1995. Crystal structure of tricalcium silicate from a Portland cement clinker and its application to quantitative XRD analysis. *Neues Jahrbuch für Mineralogie* 4: 145–160.

- Němec V., Schmidt K., Zelinková Z., Žert B., 1966. *Závěrečná zpráva Lochkov, surovina: cementářská*. Geologický průzkum, Praha, 85 str., 10 příl.
- Neumannová Š., 1979. *Závěrečná zpráva úkolu Řeporyje-přepočet. Surovina drcené kamenivo. Etapa průzkumu: těžební. Stav ke dni 30.12.1978*. Geindustria, Praha, 22 str., 29 příl.
- Newman J., Choo B.S., 2003. *Advanced Concrete Technology 1: Constituent Materials*. Butterworth-Heinemann, Elsevier, Oxford, 288 str.
- Nicholls G.D., 1962. Scheme for recalculating chemical analyses of argillaceous rocks for comparative purposes. *American Mineralogist* 47(1-2): 34–46.
- Nishi F., Takéuchi Y., 1984. The rhombohedral structure of tricalcium silicate at 1200°C. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 168(1-4): 197–212.
- Nishi F., Takéuchi Y., Maki I., 1985. The tricalcium silicate  $\text{Ca}_3\text{O}[\text{SiO}_4]$ : the monoclinic superstructure. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 172(1-4): 297–314.
- Noe E., 2007. Plinius and the 'Naturalis Historia'. Definition of an identity and social behaviour: Plebes, men of rank, glory first part Less aesthetics, more ethics? *Athenaeum-studi periodici di letteratura e storia dell antichita* 95(1): 147–182.
- Oates J.A.H., 1998. *Lime and limestone. Chemistry and technology, production and uses*. 1<sup>st</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, 455 str.
- Oleson J.P., Brandon C., Cramer S.M, Cucitore R., Gotti E., Hohlfelder R.L., 2004. The ROMACONS Project: A contribution to the historical and engineering analysis of hydraulic concrete in Roman maritime structures. *The International Journal of Nautical Archaeology* 33(2): 199–229.
- Onderka R., Tvrđý V., 1966. *Uherčice – 512 331 209. Surovina: vápenec. Etapa průzkumu: vyhledávací. Stav ke dni 30.9.1966*. Geindustria, závod Jihlava, 17 str., 8 příl.
- Opravil T., 2008. *Příprava a vlastnosti románského cementu*. MS doktorské disertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, 118 str.
- Ovčarov K., Zelinková Z., 1972. *Vyhodnocení vápenických a cementářských surovin v západní části Barrandienu. Surovina: vápenická a cementářská*. Geindustria, Praha, 189 str., 94 příl.
- Pagel M., Barbin V., Blanc P., Ohnenstetter D., 2000. *Cathodoluminescence in Geosciences: An Introduction*. In: Pagel M., Barbin V., Blanc P., Ohnenstetter D. (eds.) *Cathodoluminescence in Geosciences*. Springer-Verlag, Berlin, str. 1–21.
- Paktunc A.D., 1998. MODAN: an interactive computer program for estimating mineral quantities based on bulk composition. *Computers & Geosciences* 24(5): 425–431.
- Pan J.R., Huang C., Kuo J.J., Lin S.H., 2008. Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement. *Waste Management* 28(7): 1113–1118.
- Paris F., Kříž J., 1984. Nouvelles espèces de Chitinozoaires à la limite Ludlow/Pridoli en Tchécoslovaquie. *Review of Palaeobotany and Palynology* 43(1-3): 155–177.
- Parker J., 1796. *A certain Cement or Terras to be used in Aquatic and other Buildings, and Stucco Work*. British Patent 2120, dated July 1796 to James Parker of Northfleet.
- Pasley C.W., 1838. *Observations on limes, calcareous cements, mortars, stuccos and concrete, and on puzzolanas, natural and artificial; together with rules deduced from numerous experiments for making an artificial water cement*. John Weale, London, 288 str.
- Pavía S., Caro S., 2008. An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material. *Construction and Building Materials* 22(8): 1807–1811.



- Pavía S., Toomey B., 2008. Influence of the aggregate quality on the physical properties of natural feebly-hydraulic lime mortars. *Materials and Structures* 41(3): 559–569.
- Pecharsky V., Zavalij P., 2009. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2<sup>nd</sup> ed., Springer, New York, 744 str.
- Petránek J., 1963. *Usazené horniny, jejich složení, vznik a ložiska*. Nakladatelství ČSAV, Praha, 718 str.
- Pintér F., Vidovszky I., Weber J., Bayer K., 2014. Mineralogical and microstructural characteristics of historic Roman cement renders from Budapest, Hungary. *Journal of Cultural Heritage* 15(3): 219–226.
- Pokorný M., 1947. *Soupis lomů ČSR, č. 20. – okres Holešov*. Státní geologický ústav ČSR. Praha, 36 str.
- Posch M., Kurz D., 2007. A2M—A program to compute all possible mineral modes from geochemical analyses. *Computers & Geosciences* 33(4): 563–572.
- Potts P.J., 1995. *A handbook of silicate rock analysis*. Blackie & Son Ltd., London, 662 str.
- Prentice J.E., 1990. *Geology of construction materials*. 1<sup>st</sup> ed., Chapman and Hall, London, 202 str.
- Prokop F., 1951. *Soupis lomů ČSR, č. 42. – Okresy Praha-město a Praha venkov-sever*. Ústřední ústav geologický, Praha. 181 str.
- Příkryl R., Novotná M., Weishauptová Z., Šťastná A., 2009. Materiály původního výplňového zdiva Karlova mostu a jejich skladba. *Průzkumy památek* 26(1): 107–123.
- Příkryl R., Šťastná A., 2010. Contribution of clayey – calcareous silicite to the mechanical properties of structural mortared rubble masonry of the medieval Charles Bridge in Prague (Czech Republic). *Engineering Geology* 115(3-4): 257–267.
- Příkryl R., Šťastná A., Novotná M., Weishauptová Z., 2010. Karlův most: spojnice materiálových znalostí antiky a moderní doby. *Vesmír* 89: 430–431.
- Příkryl R., Török A., Theodoridou M., Gomez-Heras M., Miskovsky K., 2016. Geomaterials in construction and their sustainability: Understanding their role in modern society. In: Příkryl R., Török A., Gómez-Heras M., Miskovsky K., Theodoridou M. (eds.) *Sustainable Use of Traditional Geomaterials in Construction Practice*. Geological Society, London, Special Publications, Vol. 416, str. 1–22.
- Příkryl R., Weishauptová Z., Novotná M., Příkrylová J., Šťastná A., 2011. Physical and mechanical properties of the repaired sandstone ashlar in the facing masonry of the Charles Bridge in Prague (Czech Republic) and an analytical study for the causes of its rapid decay. *Environmental Earth Sciences* 63(7-8): 1623–1639.
- Pytlík P., 2000. *Technologie betonu*. 2. vydání, VUTIUM, Brno, 390 str.
- Rai M., 1964. Hydraulic lime. *Journal of Scientific and Industrial Research* 23: 376–378.
- Ravindra K.D., Dyer T.D., Halliday J.E., 2002. *Challenges of Concrete Construction: Volume 5, Sustainable Concrete Construction*. Proceedings of the International Conference held at the University of Dundee, Scotland, UK on 9–11 September 2002. Thomas Telford, Dundee, 836 str.
- Rayment D.L., 1986. The electron microprobe analysis of the C-S-H phases in a 136 year old cement paste. *Cement and Concrete Research* 16(3): 341–344.
- Rehan R., Nehdi M., 2005. Carbon Dioxide emissions and climate change: policy implications for the cement industry. *Environmental Science and Policy* 8(2): 105–114.

- Reid H., 1868. *A practical treatise on the manufacture of Portland Cement*. E. & F.N. Spon, London, 78 str.
- Reid H., 1877. *The Science and Art of the Manufacture of Portland Cement with observations on some of its constructive Applications*. E&F.N. Spon, London, 497 str.
- Rémond G., Cesbron F., Chapoulie R., Ohnenstetter D., Roques-Carmes C., Schvoerer, 1992. Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation. *Scanning Microscopy* 6(1): 23–68.
- Richardson I.G., 2008. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* 38(2): 137–158.
- Richardson I.G., Groves G.W., 1993. The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* 23(1): 131–138.
- RILEM TC 203, 2009. Repair mortars for historic masonry. Testing of hardened mortars, a process of questioning and interpreting. *Materials and Structures*, 42(7), 853–865.
- Rodriguez E.T., Grabev K., Merz D., Black L., Richardson I.G., 2017. Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H. *Cement and Concrete Research* 93: 45–56.
- Rodriguez-Navarro C., Ruiz-Agudo E., Luque A., Rodriguez-Navarro A.B., Ortega-Huertas M., 2009. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *American Mineralogist* 94(4): 578–593.
- Röhlich P., 2010. Barrande's Rock: The section across a giant slump structure (Lower Devonian of Central Bohemia). *Gologica Saxonica Journal of Central European Geology* 56(1): 25–38.
- Röhlich P., 2012. Dodatek ke strukturnímu výzkumu Barrandovy skály (spodní devon, střední Čechy). *Zprávy o geologických výzkumech v roce 2011*, Česká geologická služba, Praha, str. 34–38.
- Rosen O.M., Abbyasov A.A., 2003. The quantitative mineral composition of sedimentary rocks: calculation from chemical analyses and assessment of adequacy (MINLITH computer program). *Lithology and Mineral Resources* 38(3): 252–264.
- Rosen O.M., Abbyasov A.A., Migdisov A.A., Yaroshevskii A.A., 2000. MINLITH – A Program to Calculate the Normative Mineralogy of Sedimentary Rocks: The Reliability of Results Obtained for Deposits of Old Platforms. *Geochemistry International* 38(4): 388–400.
- Rosen O.M., Abbyasov A.A., Tipper J.C., 2004. MINLITH – An experience-based algorithm for estimating the likely mineralogical compositions of sedimentary rocks from bulk chemical analyses. *Computers & Geosciences* 30(6): 647–661.
- Rovnaníková P., 2004. Stavební pojiva: historie, současnost, perspektivy vývoje. Vědecké spisy VUT v Brně. Habilitační a inaugurační spisy, sv. 129, Brno, VUTIUM, str. 7.
- Royer A., 2004. *Le ciment romain: étude d'un matériau et de son utilisation dans les restaurations des monuments historiques au XIXe siècle: les cathédrales d'Amiens et de Bourges*. Ecole de Louvre, Memoire de muséologie, module Examen scientifique des oeuvres, Conservation, Restauration.
- Ruchin L.B., 1958. *Grundzüge der Lithologie: Lehre von den Sedimentgesteinen*. Akademie-Verlag, Berlin, 806 str.
- Run Zhang Y., Qiongying G., Shixi O., 1988. Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism. *Silicates industriels* 53 (3-4): 55–59.
- Rybařík V., 1994. *Ušlechtilé stavební a sochařské kameny České republiky*. Nadace Střední průmyslové školy kamenické a sochařské v Hořicích v Podkrkonoší, 218 str.

- Sabbioni C., Zappia G., Riontino C., Blanco-Varela M.T., Aguilera J., Puertas F., Van Balen K., Toumbakari E.E., 2001. Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars. *Atmospheric Environment* 35(5): 539–548.
- Saikia M.D., Das B.M., Das M.M., 2010. *Elements of Civil Engineering*. PHI Learning Private Limited, New Delhie, 228 str.
- Salvador S., 1995. Pozzolan properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products. *Cement and Concrete Research* 25(1): 102–112.
- Schorcht F., Kourti I., Scalet B.M., Roudier S., Delgado Sancho L., 2013. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and Control*. JRC Reference Reports EUR 26129 EN, Joint Research Centre, Seville, 506 str.
- Searle A.B., 1921. *The clayworker's hand-book: a manual for all engaged in the manufacture of articles from clay*. Charles Griffin & Co. Ltd, London, 365 str.
- Searle A.B., 1935. *Limestone and its products, their nature, production and uses*. E. Benn Ltd., London, 709 str.
- Seidlerová I., Dohnálek J., 1999. *Dějiny betonového stavitelství v českých zemích do konce 19. století*. ČKAIT, Praha, 328 str.
- Shi C., Krivenko P.V., Roy D., 2006. *Alkali – Activated Cements and Concretes*. CRC Press, Oxon, 376 str.
- Silva D.A., Wenk H.R., Monteiro P.J.M., 2005. Comparative investigation of mortars from Roman Colosseum and cistern. *Thermochimica Acta* 438(1-2): 35–40.
- Skoček V., Kukul Z., 1998. Oncoidal and ooidal ironstone in the Lower Devonian limestone sequence, Barrandian, Czech Republic. *Sborník geologických věd*, 73(1): 23–32.
- Spalding F.P., 1897. *Hydraulic cement. Its properties, testing, and use*. 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 265 str.
- Spiropoulos J., 1985. *Small-scale Production of Lime for Building*. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, Eschborn, 70 str.
- Starý J., Sitenský I., Mašek D., Hodková T., Vančěk M., Novák J., Kavina P., 2016. *Surovinové zdroje České republiky. Nerostné suroviny (stav 2015)*. Ministerstvo životního prostředí, Praha, 412 str.
- St. Astier Natural Hydraulic Lime, 2016. *Hydraulicity and Properties of St. Astier Natural Hydraulic Lime*. CESA, Chaux et Enduits de St. Astier, 10 str.
- Stow D.A.V., 2005. *Sedimentary Rocks in the Field*. Manson Publishing. London, 320 str.
- Stulz R., Mukerji K., 1993. *Appropriate Building Materials: a catalogue of potential solutions*. 2<sup>nd</sup> ed., Saint Gall, London, 430 str.
- Suchý M., 2014. Vápno, katedrála sv. Víta a pražští vápeníci v pozdním středověku: výpověď písemných pramenů. *Archeologia historica* 39(1): 349–363.
- Suk M., 1984. *Geological History of the Territory of the Czech Socialist Republic*. Geological Survey, Academia, Prague, 396 str.
- Svoboda J., Prantl F., Kukul Z., 1957. *Vysokoprocentní vápence Barrandienu*. Geotechnica, sbírka prací z praktické geologie, sv. 23, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 128 str.

- Svoboda L., Bažantová Z., Myška M., Novák J., Tobolka Z., Vávra R., Vimmrová A., Výborný J., 2004. *Stavební hmoty*. Jaga group, s.r.o., Bratislava, 471 str.
- Szabó L., Hidalgo I., Ciscar J.C., Soria A., 2006. CO<sub>2</sub> emission trading within the European Union and Annex B countries: the cement industry case. *Energy Policy* 34(1): 72–87.
- Šauman Z., 1993. *Maltoviny I*. VUT Brno, Brno, 198 str.
- Škvára F., 1994. *Technologie anorganických pojiv I. Část 1: Hydraulické maltoviny, cementy*. Skripta Ústavu skla a keramiky VŠCHT Praha, 303 str.
- Škvára F., 1995a. *Technologie anorganických pojiv I. Část 2: Vzdušné maltoviny, ostatní anorganická pojiva, technologické výpočty*. Skripta VŠCHT Praha, 151 str.
- Škvára F., 1995b. *Technologie anorganických pojiv II.: užití anorganických pojiv, beton, korozie betonu*. Skripta Ústavu skla a keramiky VŠCHT Praha, 184 str.
- Takéuchi Y., Nishi F., Maki I., 1980. Crystal-chemical characterization of the 3CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Na<sub>2</sub>O solid-solution series. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 152(1-4): 259–308.
- Talansier G., 1885. Les ciments de la Porte de France. *Le génie civil* 7(24): 369–373.
- Tarnawski A., 1887. *Kalk, Gyps, Cementkalk und Portland-Cement in Oesterreich-Ungarn*. Carl Teufen, Wien, 274 str.
- Taylor H.F.W., 1986. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Journal of the American Ceramic Society* 69(6): 464–467.
- Taylor H.F.W., 1997. *Cement chemistry*. 2<sup>nd</sup> ed., Thomas Telford Publishing, London, 480 str.
- Tetmajer L., 1893. *Methoden und Resultate der Prüfung der Hydraulischen Bindmittel*. Mitteilungen der Anstalt zur Prüfung von Baumaterialien am eidgenössische Polytechnikum in Zürich, Heft 6, 398 str.
- Tomášek J., 2006. *Plán otvírky, přípravy a dobývání Dobývacího prostoru Zadní Kopanina I, lom Hvížd'alka, důlní pole Střed, Jihozápad a Severozápad (POPD do roku 2045)*. Oznámení dle § 6 zákona č. 100/01 Sb. o posuzování vlivů na životní prostředí (zpracováno dle přílohy č. 3 k zákonu č. 100/2001 Sb. o hodnocení vlivu na životní prostředí stavby). Zadávatel: Českomoravský cement, a.s., nástupnická společnost. Mníšek pod Brdy, 181 str.
- Torney C., Forster A.M., Szadurski E.M., 2014. Specialist 'restoration mortars' for stone elements: a comparison of the physical properties of two stone repair materials. *Heritage Science* 2(1): 12 str.
- Totten J.G., 1842. *Essays on Hydraulic Lime and Common Mortar and on Lime Burning*. Wiley and Putnam, New York, 256 str.
- Tsurumi T., Hirano Y., Kato H., Kamiya T., Daimon M., 1994. Crystal structure and hydration of belite. *Ceramic Transactions* 40: 19–25.
- Tucker M.E., 2001. *Sedimentary Petrology: an introduction to the origin of sedimentary rocks*. 3<sup>rd</sup> ed., Blackwell Science, Oxford, 262 str.
- U.S. Geological Survey, 2007. *Mineral commodity summaries 2007*. U.S. Geological Survey, Reston, 195 str.
- U.S. Geological Survey, 2012. *Mineral commodity summaries 2012*. U.S. Geological Survey, Reston, 198 str.
- U.S. Geological Survey, 2017. *Mineral commodity summaries 2017*. U.S. Geological Survey, Reston, 202 str.



- Vachtl J., 1948. *Soupis lomů ČSR č. 39 – okres Praha – jih*. Státní geologický ústav ČSR. Praha, 78 str.
- Vachtl J., 1949. *Soupis lomů ČSR č. 31 – okres Beroun*. Státní geologický ústav ČSR. Praha, 108 str.
- Vachtl J., Konta J., Soukup J., 1952. *Návrh na pojmenování vápencových hornin*. Ústřední Ústav Geologický, Praha, 25 str.
- Válek J., Ebel M., Maříková-Kubková J., Herichová I., Suchý M., Kodera P., Kozlovcev P., Řihošek J., Panáček M., Bryscejn J., 2015. *Vápenné technologie historických staveb*. Národní technické Muzeum, Praha, 168 str.
- Válek J., Hughes J.J., Groot C.J.W.P., 2012. Historic mortars: characterisation, assessment and repair. A state-of-the-art summary. In: Válek J., Hughes J.J., Groot C.J.W.P. (eds.) *Historic mortars: characterisation, assessment and repair*. RILEM Bookseries, 7, Springer, Dordrecht, str. 1–12.
- Van Balen K., Papayianni I., Van Hees R., Binda L., Waldum A., 2005. Introduction to requirements for and functions and properties of repair mortars. *Materials and Structures* 38(8): 781–785.
- Varas M.J., Alvarez de Buergo M., Fort R., 2005. Natural cement as the precursor of Portland cement: Methodology for its identification. *Cement and Concrete Research* 35(11): 2055–2065.
- Velosa A., Cachim P., 2009. Hydraulic-lime based concrete: Strength development using a pozzolanic addition and different curing conditions. *Construction and Building Materials* 23(5): 2107–2111.
- Vicat R., 1837. *A practical and scientific treatise on calcareous mortars and cements, artificial and natural*. John Weale, London, 302 str.
- Vilímková M., Preiss P., 1989. *Ve znamení břevna a růží. Hiostorický, kulturní a umělecký odkaz benediktýnského opatství v Břevnově*. Vyšehrad, Praha, 336 str.
- Vince A., 2008. Petrological and Chemical Analysis of Possible Roman Cement from Navenby, Lincolnshire. *AVAC Report*, 22, 5 str.
- Vlašimský P., Ledvinková V., Palivcová M., Waldhausrová J., 1992. Reliktní stratigrafie a vznik středočeského plutonu. *Časopis pro mineralagii a geologii* 37(1): 31–42.
- Von Landsberg D., 1992. The history of lime production and use from early times to the industrial revolution. *Zement-Kalk-Gips* 45(8): 199–203.
- Vyskočilová R., Schwarz W., Muncha D., Hughes D., Kozłowski R., Weber J., 2007. Hydration processes in pastes of Roman and American Natural Cements. *Journal of ASTM International* 4(2): 1–10.
- Walsh J., Uracius K., 2005. Exploring American natural cement rock from its national distribution to its chemistry and microstructure. *Proceedings of the 1st American Natural Cement Conference 2005*, 8 str.
- Weber J., Gadermayr N., Kozłowski R., Mucha D., Hughes D., Jaglin D., Schwarz W., 2007a. Microstructure and mineral composition of Roman cements produced at defined calcination conditions. *Materials Characterization* 58(11-12): 1217–1228.
- Weber J., Mayr N., Bayer K., Hughes D.C., Kozłowski R., Stillhammerova M., Ullrich D., Vyskočilová R., 2007b. Roman cement mortars in Europe's architectural heritage of the 19<sup>th</sup> century. *Journal of ASTM International* 4(8): 1–15.
- Walliser O.H., 1964. *Conodonten des Silurs*. Abhandlungen des Hessischen Landesamtes für Bodenforschung, Heft 41, 106 str.
- Wilson J.L., 1975. *Carbonate facies in geologic history*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 471 str.

- Wingate M., Sakula J., Hill N., 1985. *Small-scale Lime Burning: A Practical Introduction*. Intermediate Technology Publications, London, 185 str.
- Winter N.B., 2012. *Understanding Cement: The Fast Star User-friendly Insight into Cement Production, Cement Hydration and Cement and Concrete Chemistry*. WHD Microanalysis Consultants Ltd., London, 206 str.
- Worrell E., Price L., Martin N., Hendriks C., Meida L.O., 2001. Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annual Review of Energy and the Environment* 26(1): 303–329.
- Xiang Z., Dong L., Hongling B., Liangliang D., Hongmei L., Peng Y., Peixin D., Hongzhe S., 2018. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sciences* 3(1): 16–29.
- Xibing L., Zilong Z., Fujun Z., Yujun Z., Chunde M., Zhouyuan Y., Liang H., 2009. Mechanical properties of rock under coupled static-dynamic loads. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* 1(1): 41–47.
- Zeno F., 1770. Beschreibung des bei Prag von dem Wissehrader Tore gelegenen Kalksteinbruches, mit seinen Seeversteinerungenun anderen Fossilien. *Neue physikalische Belustigungen* 2: 362–420.
- Zimák J., 2005. *Petrografie sedimentů*. Univerzita Palackého, Olomouc, 20 str.

#### **Internetové zdroje:**

Cihlářství, historie a technologie výroby cihel (2016) *Hoffmannova kruhová pec* [online]. Dostupný na: <http://www.cihlarstvi.estranky.cz/clanky/kruhove-pece/hoffmannova-kruhova-pec.html> [citováno 26.2.2016]

