1. ÚVOD

Bentonit patří k významným průmyslovým horninám, které mají mnohostranné využití v řadě průmyslových odvětví, mezi něž patří například oblast průmyslových a uživatelských sorbentů, plniv do vrtných výplachů, pojiv v hutním průmyslu (pojiva slévárenských forem, peletizace železných rud) nebo těsnících materiálů ve stavebnictví (Elzea a Murray 1994, Kendall 1996, Eisenhour a Reisch 2006, Bulut et al. 2009, Vasková et al. 2010). V posledních desetiletích vzrostl význam bentonitů v souvislosti s využíváním jejich vlastností při budování skládek odpadů, kde jsou aplikovány buď přímo jako minerální těsnění nebo jako účinná těsnící složka ve směsi s jinými zeminami (Pusch 1994, Rowe et al. 2004).

Současná celosvětová produkce bentonitu se pohybuje kolem 10 miliónů tun (Virta 2011); dalších přibližně 3,5 miliónů tun tvoří tzv. valchářské hlinky (angl. fuller's earth), které mají obdobné vlastnosti (Pickering a Heivilin 2006). Lze očekávat, že těžba bentonitů v budoucích letech poroste vzhledem k novým a perspektivním oblastem využití. K těm mimo jiné patří využití bentonitů v těsnících zónách inženýrských bariér v hlubinných úložištích radioaktivního odpadu (Savage et al. 1999), které mají zajistit dlouhodobé izolování kontejneru s vyhořelým palivem od okolního geologického prostředí (Savage et al. 1999, Villar et al. 2006). Vhodnost konkrétních bentonitů pro hlubinné úložiště, ale i pro další použití je posuzována celou řadou parametrů, mezi něž patří mineralogické složení, chemismus, fyzikálně-chemické vlastnosti (např. měrný povrch a kationtová výměnná kapacita) nebo fyzikální vlastnosti (zrnitost, mechanické vlastnosti, hydraulická propustnost atd.) (Pusch 1994). Tyto vlastnosti se však mohou výrazně lišit u jednotlivých typů bentonitů v závislosti na konkrétním složení a na typu hlavní krystalické fáze – smektitu, ale i podle přítomných příměsí (neexpandujících jílových minerálů, zeolitů nebo kalcitu). Proto je třeba podrobně studovat a analyticky charakterizovat bentonity z každého těženého ložiska.

Vlastnostem kyperských bentonitů a možnostem jejich průmyslového využití včetně inženýrských bariér byla v minulosti věnovaná velmi malá pozornost. Tato diplomová práce se proto snaží přinést nové poznatky o materiálových vlastnostech bentonitů z těžených kyperských ložisek. Kromě detailního studia mineralogického složení (pomocí práškové rentgenové difrakce) se práce zaměřila na jejich chemismus včetně možnosti výpočtu semikvantitativního mineralogického složení. Dále byly studovány fyzikálně-chemické vlastnosti (iontově-výměnná kapacita, měrný povrch) a vybrané fyzikální (geotechnické) vlastnosti. Experimentálně zjištěné údaje o kyperských bentonitech byly porovnány s dostupnými údaji z dříve studovaných ložisek v České republice, která mají odlišné složení doprovodných složek. Dosažené výsledky jsou rovněž diskutovány s ohledem na známé údaje o složení a chování bentonitů z oblasti Středomoří, zejména ze španělských a řeckých ložisek.

2. POZICE, GENEZE A GEOLOGICKÝ VÝVOJ KYPRU

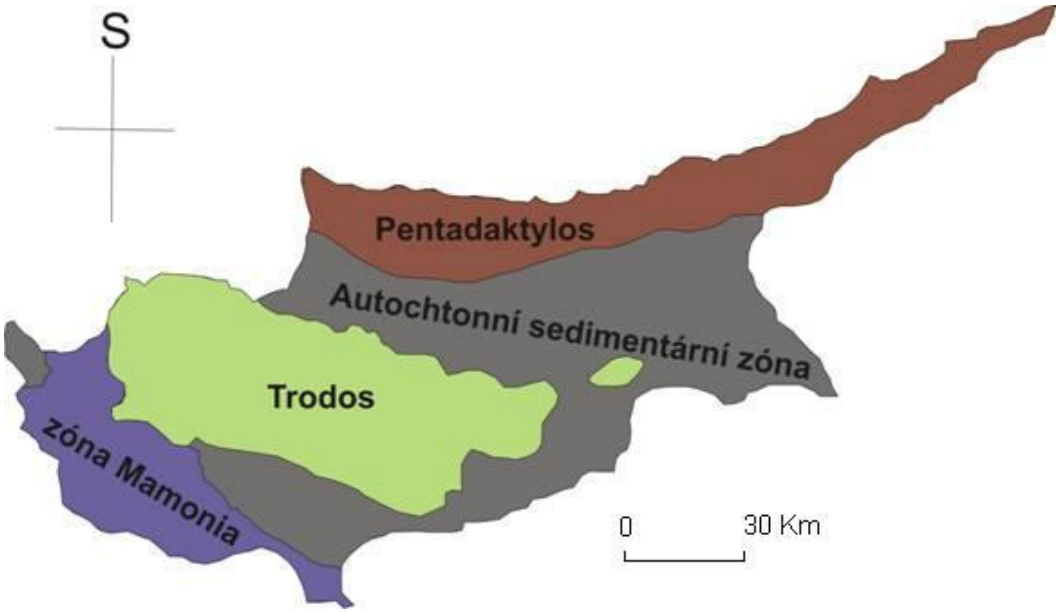
2.1. Pozice a geneze

Kypr je třetím největším ostrovem Středozemního moře. Nachází se v jeho východní části 160 km od Sýrie a Libanonu a asi 480 km od Izraele (Obr. 1).

Obr. 1. Geografická pozice Kypru.

Když se poprvé zjistilo, že se v největším kyperském horském masivu - pohoří Trodos - objevují úlomky oceánské litosféry, vyvstala otázka, odkud tyto horniny pochází. Podle Gasse et al. (1994), v roce 1924 Wegener poprvé na paleorekonstrukci ukázal, že v permu až triasu se mezi superkontinenty Gondwanou a Laurasií vyskytoval oceán klínovitého tvaru (tzv. Tethys), který se zužoval směrem na západ. Přítomnost takového oceánu byla následně potvrzena paleomagnetickými daty. Tektonický vývoj tohoto oceánu může být rozdělen na dvě etapy: podstatná část proběhla během prvohor (tzv. Paleotethys) a zbytek během druhohor (tzv. Neotethys). Většina modelů předpokládá, že od svrchního permu až do triasu byl Paleotethys uzavřen kvůli subdukci pod Euroasii. Přibližně ve stejnou dobu došlo k oddělení několika fragmentů od jižního okraje Euroasie a ty daly společně vzniku kontinentu Cimmerian (Gass et al. 1994). Na JZ tohoto kontinentu se během triasu vytvořila Neotethyda.

Uprostřed Neothethydy vznikl horský masiv Trodos a množství dalších podobných ofiolitových komplexů např. v Řecku a Jugoslávii (Spray et al. 1984). Směrem na východ tvoří ofiolitový řetězec (zahrnující i Kypr) mírně zahnutý pás (tzv. pás Ricou), který se táhne od Kypru až k Ománu (Gass et al. 1994). Dnešní Kypr se dělí na 4 geologické zóny: Pentadaktylos, ofiolity Trodu, autochtonní sedimentární horniny a zónu Mamonia (Obr. 2).



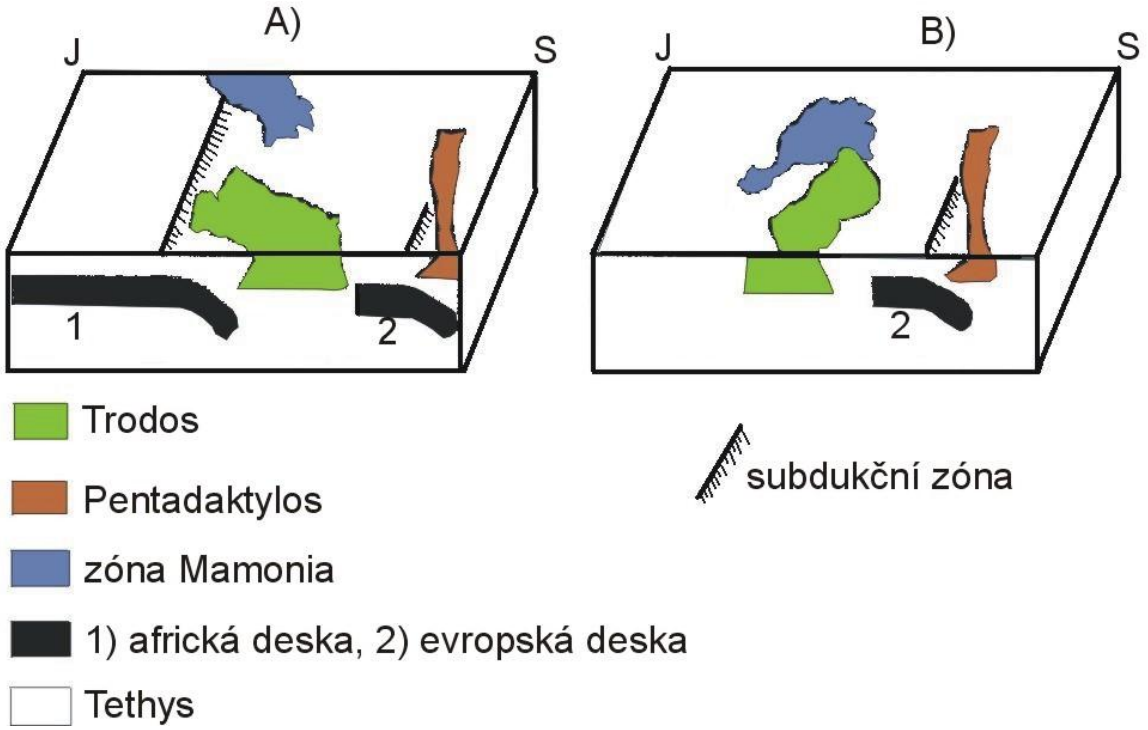
Obr. 2. Geologické zóny Kypru (upraveno podle Constantinou et al. 2002).

2.2. Geologické zóny Kypru

2.2.1. Ofiolitový komplex Trodos

Výše zmíněný komplex se nachází ve střední části Kypru. Trodos vznikl během svrchní křídy (91,6 ± 1,4 Ma) přímo nad subdukční zónou a vykazuje podobné geochemické složení jako ostatní ofiolitové komplexy (Gass et al. 1994). Někteří autoři (např. Sengör a Yilmz 1981, Moores et al. 1984, Dixon a Robertson 1984) předpokládají, že se tato část zanořovala směrem k severu, jiní zase (např. Dilek et al. 1990) k jihu. Protože její báze ani žádná metamorfní aureola nejsou nikde odkryté, jeví se Trodos na rozdíl od jiných ofiolitových komplexů převážně autochtonně (Gass et al. 1994).

Paleomagnetická data dále dokazují, že masiv Trodu byl po svém vzniku otočen proti směru hodinových ručiček o 90° (Obr. 3). Tato rotace se odehrála mezi svrchní křídou a spodním eocénem a cca 60° z ní proběhlo během období campan-maastricht. Celková tloušťka komplexu je 11-20 km a tvoří zároveň podklad pro oslabenou kontinentální kůru, která má tloušťku pouze 10 km. Během období od 75 do 10 Ma nastal relativní tektonický klid, který je charakterizován karbonátovou sedimentací a vznikem sedimentární pánve Mesaoria (tzv. autochtonní sedimentární zóna, Obr. 2). Tato pánev spojila Trodos s Pentadakylem a objevuje se také v jižní části ostrova (Gass et al. 1994).



Obr. 3. Tektonický vývoj Kypru: A) Trodos jako součást oceánu Tethydy; B) rotace Trodu a spojení se západní částí ostrova (upraveno podle Lagroixe a Borradaile 1999).

V ofiolitovém komplexu Trodos se nachází tři stratigrafické horninové jednotky (od nejvyšší k nejnižší):

1) sopečné horniny a chemogenní sedimenty,

2) intruzivní horniny,

3) plutonické horniny.

Vulkanické horniny jsou součástí zvrstveného žilného komplexu, který zahrnuje dva typy láv. Polštářové lávy jsou charakterizovány kulovitým až elipsovitým tvarem. Tyto lávy vznikly jako výsledek podmořském sopečné činnosti. Druhý typ představují lávové proudy bazaltového složení (Constantinou et al. 2002). Chemogenní sedimenty se nachází v oblasti Perapedi a jejich vznik je vyvolán hydrotermální aktivitou a následnou sedimentací na mořském dně (Gass et al. 1994). Intruzivní horniny mají bazaltové až doleritové složení. Třetí podložní jednotka plutonických hornin se dělí na dvě menší skupiny: plášťové sekvence a kumuláty. Plášťové sekvence obsahují převážně harzburgity a dunity s obsahem 50-80 % minerálů, vyskytujících se v serpentinitech. Mezi kumuláty patří dunity, pyroxenity, gabra a plagiogranity, které jsou výsledkem krystalizace a nahromadění krystalů v magmatickém krbu (Constantinou et al. 2002).

2.2.2. Zóna Mamonia

Tato oblast leží v jihozápadní části Kypru (okres Pafos). Obsahuje řadu sedimentárních a metamorfních hornin středního triasu až svrchní křídy (stáří 75-230 Ma) a také sérii vulkanických hornin (Robinson et al. 2003). Jméno této oblasti pochází z malé vesnice, která se nachází v Pafosu (Pantazis 1967, Northmore et al. 1986, Constantinou et al. 2002).

Vulkanické horniny tvoří hlavně polštářové lávy, které se svým chemismem i stářím liší od polštářových láv Trodu a obsahují bazalty středooceánských hřbetů a alkalické bazalty (Dilek a Newcomb 2003, Robinson et al. 2003). Sedimentární horniny tvoří rekrystalizované vápence. Mezi pelagické sedimenty patří vápence, jílovce, křemenné pískovce (pravděpodobně z oblasti Tethydy) (Dilek a Newcomb 2003). Nejčastějšími metamorfovanými horninami jsou břidlice a krystalické vápence (Northmore et al. 1986, Constantinou et al. 2002).

2.2.3. Zóna Pentadaktylos

Zóna Pentadakylos se nachází v severní části Kypru. Obsahuje vápence, dolomity, mramory a mladší autochtonní sedimentární horniny. Dělí se na tři geologické formace (triasového až spodnokřídového stáří, 250-135 Ma): Dhikomo, Sykhari and Hilarion. Dhikomo obsahuje vápence se šedým a zeleným phillipsitem. V Sykhari jsou dolomitické vápence a v Hilarionu vznikly masivní vápence, které byly vystavené metamorfóze nízkého stupně (Constantinou et al. 2002).

2.2.4. Zóna autochtonních sedimentárních hornin

Tato zóna pokrývá oblast mezi Trodem a Pentadaktylem a také jižní oblast Kypru. Jejich stáří je od svrchní křídy do pleistocénu a jsou charakterizované mořskou sedimentací během ústupu moře (Pantazis 1967).

Mezi horniny v autochtonní sedimentární zóně patří hlavně bentonitické jíly, vulkanoklastity (formace Kannaviou), bílé pelagické jílovce a křídové sedimenty ve formaci Lefkara (Constantinou et al. 2002). Ložiska evaporitů ve formaci Kalavasos (svrchní miocén, 6 Ma) jsou spojena s oddělením Středozemního moře od Atlantského oceánu. V Kalavasu se také nachází jílovce, obsahující sádrovec (Constantinou et al. 2002).

V pliocénu (5 Ma) se opět spojilo Středozemní moře s Atlantským oceánem a tím byl zahájen nový sedimentační cyklus. Formace Leukosia vznikla jako první a obsahuje prachovce a jílovce; následovala formace Athalassa (pliocén-pleistocén, 2 Ma) se štěrky, písky, písčitými jílovci a prachovci (Pantazis 1967, Constantinou et al. 2002).

3. MINERALOGIE, GENEZE A LOŽISKA BENTONITŮ

3.1. Vznik a základní průmyslové vlastnosti

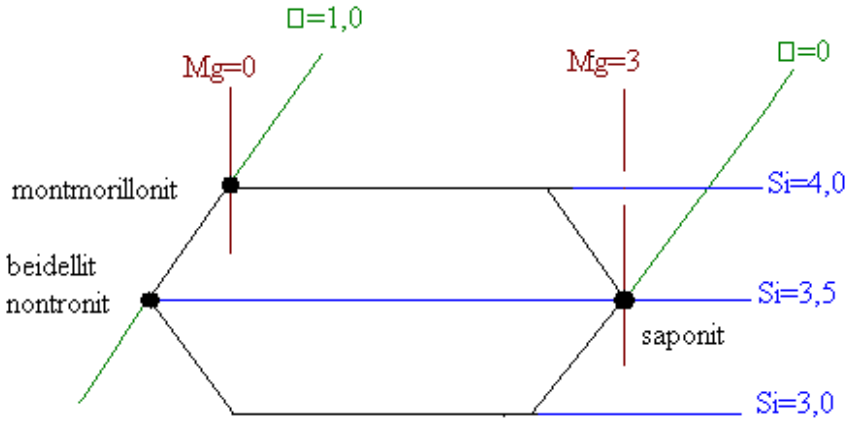
Bentonit je jílová hornina, jejíž průmyslové využití podmiňuje přítomnost jílových minerálů ze skupiny smektitů (Elzea a Murray 1994), které zajišťují důležité fyzikální a mechanické vlastnosti jako jsou sorpce, iontová výměna kapacita, bobtnavost a plasticita (Grima Guven 1978). Podle iontu, vázaného v mezivrství smektitů, se bentonity dělí do dvou základních skupin: sodné bentonity (Na-bentonity), které jsou vysoce bobtnavé a vápenato (případně vápenato-hořečnaté) bentonity (Ca-bentonity, Ca/Mg-bentonity), které jsou méně bobtnavé (Elzea a Murray 1994). Bentonity se alternativně označují podle místa původu (zejména v USA), jako „jižní bentonity“ z oblasti států blízko Mexického zálivu (zde se jedná o nízko bobtnavé vápenaté bentonity) a tzv. „západní bentonity“ (tj. vysoce bobtnavé sodné bentonity), těžené převážně ve Wyomingu (Elzea a Murray 1994). K-betnonity, jichž smektity obsahují v mezivrství draslík, tedy se smíšenou illit-smektitickou strukturou, nemají větší průmyslový význam (Grim a Guven 1978).

Barva, kterou může tato jílová hornina mít, je bílá, žlutá, olivínově zelená, hnědá a modrá. Textura bentonitů je mýdlová a voskovitá. Zvětralý Na-bentonit má charakteristickou popkornovou texturu. Zvětralý vápenatý bentonit má texturu aligátoří kůže (Elzea a Murray 1994).

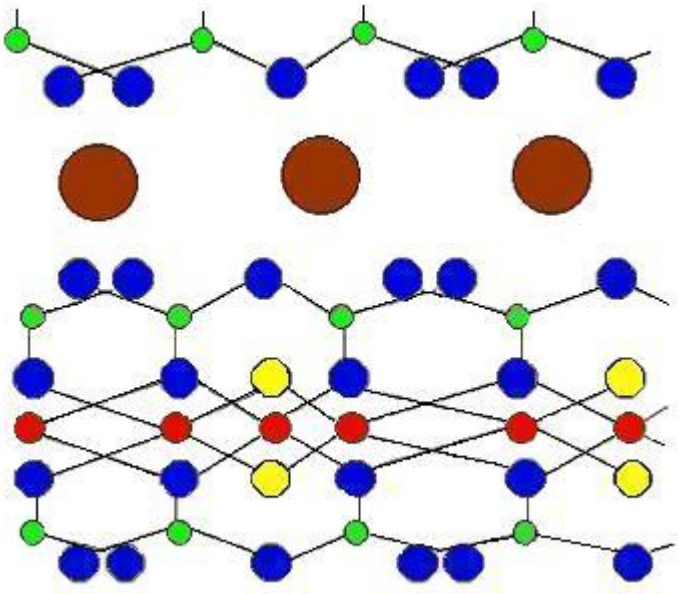
3.2. Mineralogie

Mineralogické složení bentonitu závisí na způsobu vzniku, na složení matečné horniny a na intensitě přeměny původních sopečných hornin. Obecně však platí, že obsah jílových minerálů stoupá se stupněm přeměny. Hlavním minerálem bentonitů je smektit, který ovlivňuje jejich fyzikální a chemické vlastnosti (Weiss a Kužvart 2005), může však být přítomen i illit, smíšené illit-smektitické struktury nebo kaolinit (Elzea a Murray 1994). Smektity vznikají při devitrifikaci a chemické alteraci magmatických hornin, většinou sopečných tufů a popela. V bentonitech jsou často přítomny také doprovodné minerály z původních hornin (např. živce, biotit, křemen, pyroxeny, zirkon) nebo novotvořené fáze (např. sádrovec, kalcit nebo zeolity).

Ve struktuře smektitů (Obr. 5) dochází ke spojení dvou tetraedrických a jedné oktaedrické sítě (uspořádání vrstev 2:1) (Elzea a Murray 1994, Bradbury a Baeyens 2002, Weiss a Kužvart 2005, Klein 2006). Centrálním kationtem tetraedrické sítě je Si^{4+} (popř. Al^{3+}). V mezivrství jsou umístěny hydratované vyměnitelné kationty, např. Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} a Fe^{3+} (Weiss a Kužvart 2005). Mezi smektity patří montmorillonit, beidellit, nontronit, saponit a hektorit. Tyto minerály mají shodnou strukturu, avšak proměnlivé chemické složení a rozdílný počet vakancí (Obr. 4), podle kterých se dělí na dioktaetrické ($\square$=1,0) nebo trioktaedrické (Elzea a Murray 1994, Weiss a Kužvart 2005).

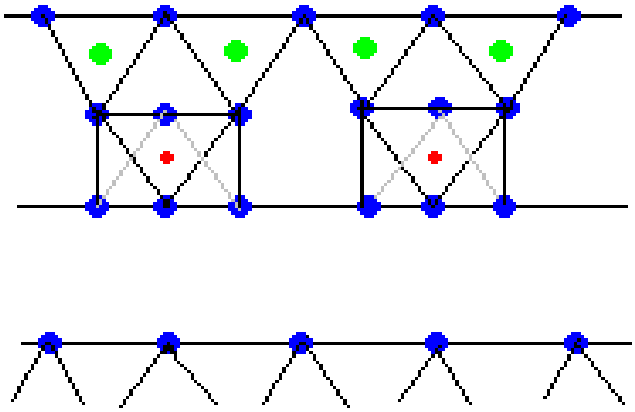


Obr. 4. Kompoziční diagram skupiny smektitu (upraveno podle Weisse a Kužvarta 2005).



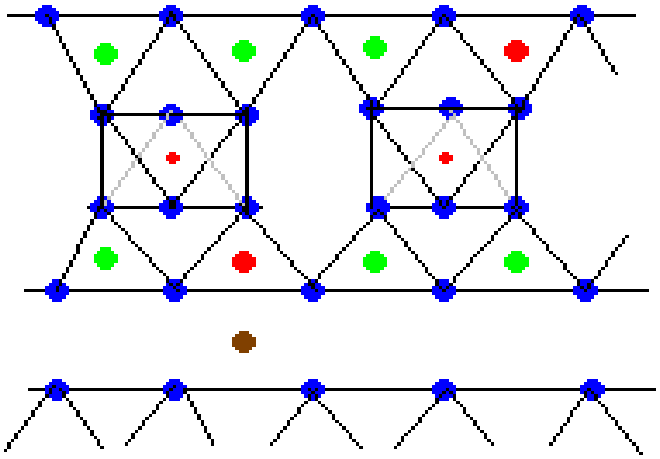
Obr. 5. Struktura montmorillonitu: Si^{4+} znázorněno zeleně, O^{2-} modře, OH^- žlutě, Al^{3+} a Mg^{2+} červeně a hydratované vyměnitelné kationty hnědě (upraveno podle Weisse a Kužvarta 2005).

Kaolinit patří do skupiny serpentinu-kaolinitu a tvoří pseudohexagonální tabulkovité krystaly. Typ uspořádání vrstev je 1:1, kde každá vrstva je složená z jedné tetraedrické a jedné oktaedrické sítě (Obr. 6) (Pickering a Murray 1994). Vrstvy jsou navzájem spojeny pomocí systému vodíkových můstků. Složení kaolinitu lze vyjádřit chemickým vzorcem $(Al_2^{3+}\square)Si_2O_5(OH)_4$, tzn. že nemá tetraedrickou substituci Al^{3+} za Si^{4+} (Weiss a Kužvart 2005).



Obr. 6. Struktura kaolinitu: Si^{4+} znázorněno zeleně, O^{2-} modře, Al^{3+} červeně (upraveno podle Petránka 1993).

Illit je řazen do skupiny pravých slíd, jejichž struktura je tvořena uspořádáním vrstev 2:1 (tzn. jedna oktaedrická a dvě jí přilehlé tetraedrické sítě). Spojení jednotlivých vrstev je realizováno pomocí nehydratovaných kationtů (v tomto případě K^+). Převládajícím centrálním prvkem oktaedrické sítě je Al^{3+}, zatímco v tetraedrech je Si^{4+} substituováno Al^{3+} v poměru cca 3:1 (Obr. 7) (Weiss a Kužvart 2005).



Obr. 7. Struktura illitu: Si^{4+} znázorněno zeleně, O^{2-} modře, Al^{3+} červeně, K^+ hnědě (upraveno podle Petránka 1993).

3.3. Geneze

Ložiska bentonitů vznikají přeměnou vulkanoklastických hornin, zejména popela a tufů, uložených jak v kontinentálním, tak i mořském prostředí (Elzea a Murray 1994). Důkazem toho, že vznikají z vulkanického popela, je přítomnost reliktních minerálů, typických pro vulkanické horniny jako jsou např. živce, křemen, biotit a jiné. Při studiu pod elektronovým mikroskopem lze pozorovat relikty skelných úlomků, částečně nahrazených smektitem (Elzea a Murray 1994). Dalším důkazem je jejich chemické složení.

Mocnost jednotlivých vrstev se pohybuje od několika centimetrů až po desítky metrů (Elzea a Murray 1994). Kromě plošně rozložených těles deskovitého tvaru mohou bentonity vytvářet i složitější tělesa čočkovitého nebo značně nepravidelného tvaru v případě přeměněných přívodních drah, což dokazují některá ložiska v Českém středohoří (Křelina 1992).

Přeměna sopečného popela na smektit vyžaduje přítomnost alkálií. Proto dochází k alteraci popela na jeho kontaktu s mořskou vodou. V některých případech může bentonit vznikat na kontaktu s alkalickou vodou nebo s vodou podzemní (Elzea a Murray 1994). Dále mohou bentonity vznikat při procesech hydrotermální alterace (např. ložisko hektoritu v Kalifornii). Matečné horniny kalifornského hektoritu jsou dacity a ryolity (Elzea a Murray 1994).

3.4. Světová ložiska bentonitů

V severní Americe se ložiska sodného bentonitu typu Wyoming (západní bentonit) nachází ve třech státech: Wyoming, Montana a Jižní Dakota (Elzea a Murray 1990, 1994). Ložiska ve Wyomingu vznikla přeměnou sopečného popela, který se ukládal v mělkém mořském prostředí z období křídy (Thorson 1996). To dokazují mořské břidlice bohaté na organickou hmotou (Elzea a Murray 1994). Nejvýchodnější oblast je umístěna blízko Colony a je protažena k jihu k Uptonu a na východ k Belle Fourche. Tato oblast se nazývá Black Hills a nachází se zde vysoce kvalitní Na-bentonit. Další oblastí ve Wyomingu s Na-bentonitem jsou hory Big Horn. Nachází se v blízkosti Tensleepu, Lovellu, Greybullu, Worlandu a Thermopolisu. Všechna ložiska bentonitu ve Wyomingu, kromě Newcastlu v Black Hills, jsou proložena mořskými sedimenty (Elzea a Murray 1990, 1994). Jižní neboli Ca-bentonity se vyskytují v Texasu, Mississippi a Alabamě. Ložiska tohoto typu leží u pobřeží a jsou stáří svrchní křída – střední terciér (Elzea a Murray 1994).

V jižní Americe, konkrétně v Brazílii (Minas Gerais, Rio Grande Sul, Santa Catarin a Sao Paulo), jsou ložiska bentonitů s malým komerčním významem kvůli vysokému obsahu akcesorických minerálů (Elzea a Murray 1994).

V Africe jsou ložiska Ca- i Na-bentonitů (křída a terciér) v Maroku a v jižní Africe (Elzea a Murray 1994).

Bentonity stáří perm-pliocén se vyskytují v Austrálii. Bentonity zde vznikly přeměnou tříděného magmatického materiálu (Grim a Guven 1978). V Cressfieldu se nachází Ca-bentonity, Na-bentonit pak v dole Gurulmundi v Queenslandu západně od Brisbane (Elzea a Murray 1994).

Asijská ložiska bentonitů jsou v Indii, Pákistánu a Japonsku. Indická ložiska Ca- i Na-bentonitů leží ve státě Bihar, Gujarat, Jammu, Kashmir a Kutch (Russel 1991). V Pákistánu se těží ložiska Ca-bentonitů, které jsou průmyslově upravována na Na-typ, který je používán jako přísada do vrtného výplachu (Elzea a Murray 1994). V centrálním Japonsku se v oblasti Nishikubiki vyskytují terciérní argilitizované horniny a čtvrtohorní intruzivní horniny. Bentonity vyskytující se v blízkosti intruzivních hornin obsahují až 75%

illitu (Kamei et al. 2005). V Yagamatě a Miyazaki v severní části ostrova Honšú jsou ložiska Ca- a Na-bentonitů. Tyto jílové horniny vznikly přeměnou vulkanických hornin (tufů a pemzy) (Tanaka a Nakamura 2005). Většina těchto ložisek vznikla během miocénu a pliocénu a kromě bentonitů se zde nachází jílovce, prachovce, pískovce a uhlí (Sudo a Shimoda 1978, Elzea a Murray 1994).

Ve světě je druhým největším producentem bentonitů Řecko hned po USA. Produkuje Ca- a Na-bentonity vhodné k rozličnému použití (Christisdis et al. 1995). Vulkanická aktivita v této oblasti začala během svrchního pleistocénu (Christidis a Markopoulos 1995). Na ostrově Milos se nachází velmi tenké ložisko, které vzniklo přeměnou vulkanického popela v mořském prostředí během pliocénu (Christidis a Scott 1997). Jiná ložiska na tomto ostrově vznikla jako produkt hydrotermální přeměny dacitických tufů (Elzea a Murray 1994, Christidis et al. 1995). Bentonitová ložiska se zde dělí na tři skupiny podle geografické pozice. První skupina je Aspro Horio, Tsantili a Zoulias, druhá Ankeria a Koufi a do poslední skupiny patří Ano Komia, Kato Komia, Rema, Garyfalakena a Mavrogiannis (Christidis et al. 1995).

Vulkanická oblast Cabo de Gata ve Španělsku byla zformována během spodního až svrchního tortonu z hornin jako např. andezity, dacity a ryolity (Caballero 2010; Pelayo et al. 2011). Rozsáhlou přeměnou těchto hornin vznikla velká ložiska Ca-bentonitů (Elzea a Murray 1994).

V Turecku se nachází několik ložisek Na- a Na/Ca-bentonitů, ale pouze některá se těží (Elzea a Murray 1994). Jedno z nich je v oblasti Ordu. Proběhly zde tři základní vulkanické cykly: triasový, svrchnokřídový a terciérní. Každý z nich obsahuje různé horniny např. trachyty, trachyandezity, hyalo-trachyty a pyroklastika, vápence, jílovité vápence, tufity, konglomeráty a také bentonity, které leží pod těmito horninami (Abdioglu a Arslan 2005).

V České republice jsou ložiska Ca/Mg-bentonitů v Českém středohoří, kde jsou vázána na produkty terciérní vulkanické činnosti především v oblasti severočeské hnědouhelné pánve, a v Doupovských horách (Franče 1984, Křelina 1992). V Českém středohoří se vyskytují tři typy bentonitů: povrchový zelený bentonit, obsahující především montmorillonit a minoritní množství kaolinitu a křemene, který je používán ve slévárenství; šedozelený bentonit s příměsí karbonátů používaný pro vysoušení; podložní modrý bentonit, vhodný pro výrobu bělící hlinky. V Doupovských horách se vyskytují ložiska bentonitů vzniklá přeměnou čedičových tufů a tufitů (Blov - Krásný Dvoreček – Vlkáň, Blšany – Letov) a bentonitu ve vulkanogenně sedimentární výplni sokolovské pánve (Franče 1984, Křelina 1992).

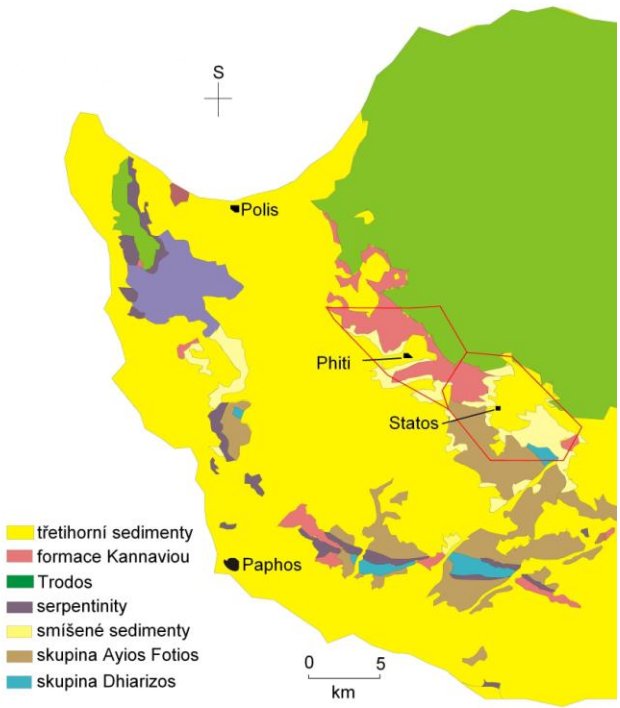
3.5. Kyperská ložiska bentonitů

Na Kypru jsou známa ložiska bentonitu z oblasti Pafos (Phiti a Statos-Kannaviou formace) a Lemessos (Pendakomo-Moni formace) (Obr. 8). Ložiska Phiti a Statos ve formaci Kannaviou (Obr. 9) obsahují bentonitické jíly, břidlice a pískovce spodního campanu až středního maastrichtu (Northmore et al. 1986).

Oblast Phiti zaujímá plochu přibližně 40 km^2. Na severu se nachází řeka Stavros tis Psokas a na jihovýchodě řeka Ezouras. Severovýchodně a jihozápadně jsou geologické hranice s polštářovými lávami Trodu a *in situ* vápenatými horninami (křídové sedimenty stáří maastricht a zjílovělé křídové sedimenty středního miocénu). Obecný topografický popis této oblasti je charakterizován ZJZ-VSV sklonem v centrální části křídové plošiny Lefkara, který ji dělí na severní a jižní část. Křídové sedimenty, tvořící vyšší vrstvu terénu, leží na smíšených sedimentech (bentonitické jíly, jílovce, vulkanoklastické pískovce a prachovce) svrchní křídy (Northmore et al. 1986).

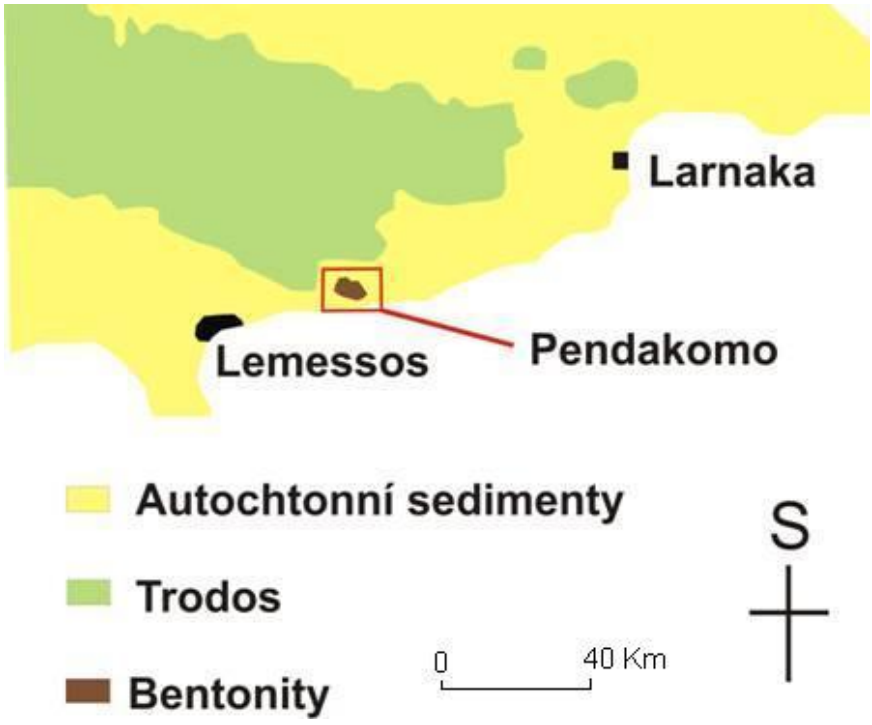
Obr. 8. Ca-bentonity z lokality Pendakomo (Lemessos, Kypr).

Oblast Statos zaujímá plochu přibližně 63 km^2. Na severu až severovýchodě jsou výchozy láv Trodu. Tato plošina obsahuje zvrstvené křídové sedimenty s uloženinami vápenatých jílů z formace Lefkara. V centrální části se nachází masivní vrstevnatý vápenec. Tato centrální část se dělí na dvě rozsáhlé svahové plochy na ZSZ a JV. Bazální sedimenty z formace Kannaviou jsou odkryté pouze na dvou místech – na západním svahu, kde jsou často pokryty smíšenými sedimenty, a v nejnižší části JV svahu (Northmore et al. 1986).



Obr. 9. Výskyt formace Kannaviou s ložisky Phiti a Statos (upraveno podle Northmore et al. 1986).

Formace Moni je na jihu z části omezena oblastí Pharmakas-Kalavasos. Tato formace pokrývá 252 km^2 a je umístěna v jižní části Kypru, východně od Lemessosu. Nachází se zde ložisko bentonitů s názvem Pendakomo (Obr. 10). Severní část zasahuje do východního Trodu (Gostelow a Loucaides 1986). Moni formace také obsahuje jíly se sádrovci, uložené mezi vrstvami křemičité křídy a tufu. Zatímco se v nižší části vyskytuje téměř bez přítomnosti karbonátů s výjimkou zvláštních bloků vápenců, horní část zahrnuje vápenaté sedimenty, jako jsou křídové prachovce, opuky a tufové vápence. Zastoupení fauny formace Moni v oblasti Pharmakas-Kalavasos odpovídá Campanu (Gostelow a Loucaides 1986).



Obr. 10. Zobrazení ložiska Pendakomo (upraveno podle Gostelow a Loucaidese 1986).

Ložisko Pendakomo obsahuje tři skupiny bentonitů, vymezených podle barvy horniny. První skupina zahrnuje velmi jemnozrnné, zelenošedé nebo místy narůžovělé jíly a skládá se převážně z jílových minerálů jako je montmorilonit. Druhá skupina zahrnuje bentonity, které vznikly rozpadem vulkanického popela. Obsahuje zejména montmorilonit a beidelit. Jejich barva je zelenošedá až světle modrá. Tyto jíly jsou silně mazlavé s vysokým obsahem vody. Třetí skupina je v blízkosti kontaktu jílů s podložními polštářovými lávami a vulkanickými aglomeráty. Jejich barva je převážně červenohnědá a obsahují také úlomky silně alterovaných vulkanických hornin různé velikosti (do 15 mm). Ve zvětralých místech vzniká jílovitá půda s množstvím karbonátů, pocházejících zejména z křídové formace, obklopující tuto oblast (Gostelow a Loucaides 1986).

Úlomky sopečných hornin v této formaci dokazují, že pochází z vulkanického komplexu v Trodu. Bentonity vykazují podobný původ. Jíly z formace Moni byly ukládány pravděpodobně v hlubších částech moře, neboť jsou zde přítomní mřížovci abysálních zón (Pantazis 1967, Gostelow a Loucaides 1986, Gass et al. 1994).

4. MATERIÁLOVÁ CHRAKTERISTIKA A METODIKA

4.1. Studované vzorky

Studovaný materiál poskytla firma PELETICO LTD. Vzorky byly odebrány po konzultaci s firmou v únoru 2009 ze dvou lokalit Phiti – Statos a Pendakomo. Celkově bylo možné odebrat 6 vzorků, každý o hmotnosti přibližně 2 kg. Čtyři z těchto vzorků reprezentují přírodní materiál, zbývající dva vzorky jsou průmyslově upravené produkty: jeden z nich upravený pouze mletím, druhý rovněž aktivovaný sodou. Vzorek CH-1 je Ca-bentonit, aktivovaný sodou. Velikost zrn byla 0,5 – 4,75 mm se šedou barvou. Vzorek CH-2 je mletý neaktivovaný Ca-bentonit. Velikost zrn 0,5 - 2 mm a barvu má opět šedou. Oba tyto vzorky pochází z ložiska Pendakomo (Lemessos). Vzorek CH-3 je vápenatý přírodní šedý až zelenošedý písčitý bentonit se zrny křemene do 2 mm z oblasti Phiti – Statos (Pafos). Vzorek CH-4 z ložiska Pendakomo je červený až hnědočervený přírodní Al-bentonit, místy béžový bez větších úlomků. Vzorek CH-5 představuje jemný Ca-bentonit pocházející z ložiska Pendakomo, má tmavě béžovou až světle hnědou barvu. Místy jsou tenké světle pásky. Vzorek CH-6 je přírodní Na-bentonit z oblasti Phiti – Statos. Barvu má světle šedozelenou, místy světle červenohnědou.

4.2. Prášková rentgen difrakční analýza

Prášková rentgen difrakční analýza byla použita jako základní metoda pro určení přítomných krystalických fází ve studovaných bentonitech. Vzorky byly míchány v plastových lahvích s destilovanou vodou (Obr. 11a) po dobu 24 hodin v třepačce. Po této době byly vzorky umístěny do skleněných nádobek (Obr. 11b), kde suspendovaly dalších 24 hodin. Jemná suspenze byla pipetou oddělena od usazeného materiálu a následně kvantitativně přenesena do Petriho misky. Obě velikostní frakce (sedimentovaný materiál a materiál ze vznosu) byly ponechány za laboratorní teploty uschnout po dobu 48 hodin (Obr. 11c). Takto vysušené vzorky byly homogenizovány v achátové misce s etanolem a naneseny na Si bezdifrakční nosič (Obr. 11d).

Měření proběhla na difraktometru PANalytical X`Pert Pro se sekundárním grafitovým monochromátorem a multikanálovým detektorem X`Celerator (Laboratoř RTG difrakční analýzy, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK). Podmínky měření byly: CuKα radiace, 40 kV, 30 mA, virtuální čas měření 200 s/krok v rozsahu 3–70° 2θ.

Dále byly připraveny glykolované vzorky. Vzorky byly umístěny do exsikátoru podle Reynoldsovy metody a při teplotě 60 °C se po dobu 8 hodin napařovaly v parách etylenglykolu. Za stejných podmínek byly takto napařené vzorky změřeny na difraktometru v rozsahu 3-30° 2θ.

Vlastní měření provedl Mgr. Petr Drahota, Ph.D. na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK. Vyhodnocení provedl autor této diplomové práce pomocí programu bede ZDS.

Obr. 11a. Červený bentonit v plastové lahvi.

Obr. 11b. Bentonit ve skleněné kádince.

Obr. 11c. Usušený zelený bentonit v Petriho misce.

Obr. 11d. Homogenizace zeleného bentonitu a umístění na Si bezdifrakční nosič.

4.3. Chemická analýza

Pro chemickou analýzu byly použity dílčí vzorky, namleté na analytickou jemnost. Chemické složení studovaných materiálů bylo provedeno standardní silikátovou analýzou v Laboratořích geologických ústavů PřF UK (RNDr. O. Šebek, Ing. V. Vonasková a L. Jitková).

Chemicky vázaná H_2O^+ a CO_2 byly stanoveny vážkově po žíhání při 1000°C. Po rozkladu sintrací byl stanoven vážkově SiO_2 a zároveň byl získán zásobní roztok, ze kterého se stanovilo TiO_2 spektrofotometricky a Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO komplexometrickou titrací. Kyselým rozkladem byl získán zásobní roztok pro stanovení Na_2O, K_2O, Fe_2O_3, CaO, MgO, MnO metodou FAAS (plamenová atomová absorpční spektrometrie) a P_2O_5 bylo stanoveno spektrofotometricky. FeO bylo stanoveno ze samostatného rozkladu kyselinami potenciometrickou titrací. Stanovení Li a Cr bylo provedeno metodou FAAS z kyselého nebo sintračního rozkladu. Výsledky byly provedeny s přesností 0,1 hm. %.

4.4. Měrný povrch

Měrný povrch a další parametry pórového prostoru (velikost pórů, četnostní distribuce) patří k základním materiálovým charakteristikám přírodních či uměle připravených anorganických sorbentů (Yang 2003). Při stanovení parametrů pórového prostředí těchto materiálů se standardně rozlišují mikropóry (průměr pod 2 nm), mesopóry (2-50 nm) a makropóry (průměr více než 50 nm) (McNaught a Wilkinson 1997, McCusker et al. 2001). Kvantitativní stanovení parametrů mikropórů se provádí interpretací adsorpčních isoterem CO_2 (v případě mikropórů) a N_2 (v případě mesopórů a částí makropórů) (Přikryl a Weishauptová 2010). Obě tyto metody byly aplikovány na studované bentonity.

Charateristiky mikropórů byly studovány pomocí nízkotlakých adsorpčních isoterem CO_2. Měření proběhlo gravimetrickou metodou na aparatuře IGA 002 HIDEN při teplotě 25 °C a tlaku 0,1 MPa (Přikryl a Weishauptová 2010). Isotermy byly vyhodnoceny pomocí Dubininovy teorie objemového zaplňování; základní parametry pórového prostředí (objem mikropórů V_{micro}, měrný povrch mikropórů S_{micro} a distribuce mikropórů pomocí charakteristického poloměru r_{mode}) byly spočteny pomocí Dubininových a Medkových rovnic (Dubinin 1967, Medek 1977). Vyhodnocení parametrů mesopórů a části makropórů (do průměru přibližně 100 nm) bylo provedeno z adsorpčních isoterm N_2 při 77 K. Měření byla provedena na přístroji SORPTOMATIC 1990 Carlo Erba, USA. Interpretace adsorpčních isotermu N_2 pomocí modelu vícevrstvé adsorpce, tj. metody BET (Brunauer et al. 1938) umožnilo vyjádřit měrný povrch mesopórů (S_{BET}) a jejich objem (V_{BET}).

Vlastní měření a vyhodnocení proběhlo v Laboratoři sorpční a porosimetrické analýzy, společného pracoviště Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i a Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK (Ing. Zuzana Weishauptová, DrSc.).

4.5. Kationtová výměnná kapacita

Výměnné kapacity všech vzorků bentonitů byly stanoveny na Ústavu energetiky Fakulty technologie ochrany prostředí na VŠCHT v Praze. Celkové stanovení bylo rozděleno do dvou částí:

Postup A (převedení do Na^+ a Cs^+ formy)

Nejprve byly 2 g od každého vzorku převedeny do Na^+ formy v polyethylenových vzorkovnicích, ve kterých se ponechaly 48 hodin třepat až do ustavení rovnováhy (2 g vzorku s 200 ml 1M roztoku NaCl). Poté byly vzorky zfiltrovány a vysušeny na vzduchu do konstantní hmotnosti. Následně byly vzorky

převedeny do Cs^+ formy tak, že se nechalo 0,5 g vzorku třepat s 25 ml 0,01M roztoku CsCl 24 hodin do stanovení rovnováhy. Takto připravený filtrát (Na a Cs) byl zkoumán metodou AES (atomovou emisní spektrometrií). Rovnovážné výměnné kapacity bentonitů pro systém Cs^+ - Na^+ byly vypočteny podle vzorce (1):

$$K_{Cs} = \frac{(C_o - C_R) \cdot 0.025}{m} \quad (1),$$

kde K_{Na} – vytěsněné množství Na^+ ve filtrátu vztažené na 1 g suchého bentonitu [meq/g], K_{Cs} – zachycené množství Cs^+ v 1 g suchého bentonitu [meq/g], C_0 – vstupní koncentrace Cs^+ [meq/l], C_R – koncentrace Cs^+ ve filtrátu [meq/l], C_{Na} – koncentrace Na^+ ve filtrátu [meq/l], m – navážka vzorku [g].

Postup B (převedení do Mg^{2+} a Ca^{2+} formy)

Do polyethylenových vzorkovnic byly přeneseny 2 g vzorků, které se nechaly třepat 48 hodin do ustavení rovnováhy (2 g vzorku s 200 ml 1M NaCl). Poté byly vzorky zfiltrovány a sušeny na vzduchu do konstantní hmotnosti. Následně byly vzorky převedeny do Mg^{2+} a Ca^{2+} formy tak, že se ponechalo 24 hodin třepat 0,5 g vzorku s 25 ml 0,005M $MgSO_4 . 7H_2O$ + 0,005M $CaCl_2$. Výsledný filtrát byl zkoumán metodou AAS (atomovou absorpční spektrometrií) pro kationty Ca^{2+} a Mg^{2+} a metodou AES (atomovou emisní spektrometrií) pro kationt Na^+. Celkové rovnovážné výměnné kapacity bentonitů pro systém Ca^{2+}, Mg^{2+} - Na^+ byly vypočteny podle vzorců (2, 3 a 4):

$$K_{Mg}\,(K_{Ca}) = \frac{(C_o - C_R) \cdot 0.025}{m} \quad (2),$$

$$K_{Na} = \frac{C_{Na} \cdot 0.025}{m} \quad (3),$$

$$K_{Ca+Mg} = K_{Ca} + K_{Mg} \quad (4),$$

kde K_{Na} – vytěsněné množství Na^+ ve filtrátu vztažené na 1 g suchého bentonitu [meq/g], K_{Ca}, K_{Mg} – zachycené množství Ca^{2+} (Mg^{2+}) v 1 g suchého bentonitu [meq/g], K_{Ca+Mg} – zachycené množství Ca^{2+} a Mg^{2+} v 1 g suchého bentonitu [meq/g], C_0 – vstupní koncentrace Ca^{2+} (Mg^{2+}) [meq/l], C_R – koncentrace Ca^{2+} (Mg^{2+}) ve filtrátu [meq/l], C_{Na} – koncentrace Na^+ ve filtrátu [meq/l], m – navážka vzorku [g].

4.6. Základní fyzikální vlastnosti

Stanovení vlhkosti a objemové hmotnosti bylo provedeno laboratoří geomechaniky ve firmě GEMATEST, s.r.o. Vlhkost je množství vody, která je obsažená v zemině. Určuje se při vysušení zeminy při teplotě 110°C podle postupu, popsaného v normě ČSN CEN ISO/TS 17892-1. U zemin, obsahujících krystalicky vázanou vodu (např. sádrovec) může při dané teplotě dojít k chemickým změnám. V takovém případě nelze tuto metodu použít.

Objemová hmotnost, která udává hmotnost zeminy nebo horniny na jednotku objemu materiálu, včetně přítomné vody a plynů, byla stanovena podle normy ČSN CEN ISO/TS 17892-2.

V téže laboratoři bylo rovněž provedeno zatřídění studovaných materiálů podle postupů, používaných v mechanice zemin. Zatřídění je možné po stanovení zdánlivé hustoty pevných částic zemin pomocí pyknometru, konzistenční meze (mez plasticity a mez tekutosti) a zrnitosti zemin.

Pro pórovité materiály (mezi něž patří i studované bentonity), které obsahují póry vyplněné vzduchem, se stanovuje tzv. zdánlivá hustota podle normy ČSN CEN ISO/TS 17892-3.

Stanovení konzistenčních mezí bylo provedeno podle normy ČSN CEN ISO/TS 17892-12. Mez tekutosti je vlhkost, při které zemina přechází ze stavu plastického do stavu tekutého. Tato zkouška popisuje stanovení meze tekutosti pomocí kuželové metody. Mez plasticity je nejnižší vlhkost zeminy, při které je zemina plastická. Stanovení meze plasticity se obvykle provádí souběžně se stanovením meze tekutosti. Konzistenční meze jsou ovlivněny oxidací a jinými změnami zkušebního vzorku v důsledku např. dlouhodobého skladování nebo nevhodné manipulace se vzorkem. To se týká zejména citlivých jílů, jílů s obsahem sulfidů a organických zemin.

Zrnitost je jedna z nejdůležitější fyzikálních vlastností zemin a byla provedena podle normy ČSN CEN ISO/TS 17892-4. K zrnitosti zemin se vztahuje řada geotechnických a hydrogeologických vlastností. Poskytuje popis založený na rozdělení zrn zeminy do jednotlivých frakcí. Zastoupení každé frakce v zemině může být stanoveno prosévání nebo sedimentací. Pro zeminy s procentuálním zastoupením jemné frakce méně než 10 % je vhodná metoda prosévání. Pro zeminy s procentuálním zastoupením jemné frakce více než 10 % je vhodný rozbor zrnitosti kombinací prosévání a sedimentace. Prosévání je proces, při němž je zemina rozdělena do zrnitostních skupin sadou kontrolních sít. Sedimentace je proces usazování zrn zeminy v kapalině. Oddělení zrnitostních skupin je umožněno rozdílnou rychlostí usazování. Popsány jsou dvě sedimentační metody; zkouška hustoměrná a metoda pipetovací. Popsané metody jsou využitelné pro všechny nezpevněné zeminy s velikostí zrn menší než 125 mm.

4.7. Volné bobtnání a stlačitelnost

4.7.1. Volné bobtnání

Volné bobtnání bylo autorem této diplomové práce měřeno na klasickém oedometru od firmy Wykeham Farrance (Obr. 12) v Laboratoři mechaniky zemin (Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užité geofyziky PřF UK). Vzorky byly homogenizovány na velikost zrnitostní frakce pod 0,002 mm. Takto připravené vzorky byly nasypány do prstence, umístěného v komoře oedometru, a mírně zhutněny přitlačením lžičkou. Byly použity různé průměry prstenců: 50, 75 a 120 mm; všechny měly výšku 20 mm. Vzorky v prstencích zasahovaly maximálně do výšky 18 mm, aby mohlo dojít k bobtnání. Vzorky byly z obou stran obklopeny filtračními destičkami, které po zalití vodou umožnily oboustrannou drenáž. Na svrchní destičce byl umístěn píst, který byl zatížen závažím přes pákový mechanismus, čímž došlo k rekonsolidaci vzorků. Rekonsolidace byla provedena zatížením závaží o hmotnosti 0,5 kg (pro prstenec o průměru 50 mm), 1,1 kg (pro prstenec o průměru 75 mm) a 2,6 kg (pro prstenec o průměru 120 mm), což odpovídá tlaku 25 kPa pro každý typ prstence. Po rekonsolidaci byly vzorky zality vodou a přitěžovány tak, aby změna výšky (objemová změna) byla stále na nulové hodnotě až do doby, kdy přestaly vykazovat jakékoliv bobtnání. Objemovou změnu zaznamenávaly digitální hodiny, které jsou v kontaktu s pístem.

Obr. 12. Oedometr od firmy Wykeham Farrance, na němž proběhlo měření studovaných vzorků kyperských bentonitů.

4.7.2. Stlačitelnost

Po maximálním nabobtnání vzorků byla na oedometru, popsaném v předchozí kapitole (4.7.1), měřena stlačitelnost. Ta byla provedena tak, že se zdvojnásobila hmotnost závaží na pístu, které se nechalo působit po dobu 48 hodin. Toto navyšování hmotnosti probíhalo každých 48 hodin do maximálního stlačení, což pro všechny vzorky odpovídalo hodnotě tlaku cca 1200 kPa. Hodnoty stlačení byly opět zaznamenány pomocí digitálních hodin na kontaktu s pístem.

4.8. Hydraulická vodivost (propustnost)

Cílem bylo zjistit hodnotu propustnosti ***k*** všech vzorků kyperských bentonitů. Výpočet vychází z principu konsolidace podle Taylora, ve kterém byla stanovena hodnota c_v (součinitel konsolidace). Tato veličina byla spočtena podle vzorce (5):

$$C_v = \frac{T.H^2}{t_{90}} \quad (5)$$

kde T – konstanta (pro t_{90} = 0,848); H – drenážní výška; t_{90} – čas, za který odteče 90 % vody z pórů.

Hodnota propustnosti ***k*** byla poté vypočtená podle vzorce (6):

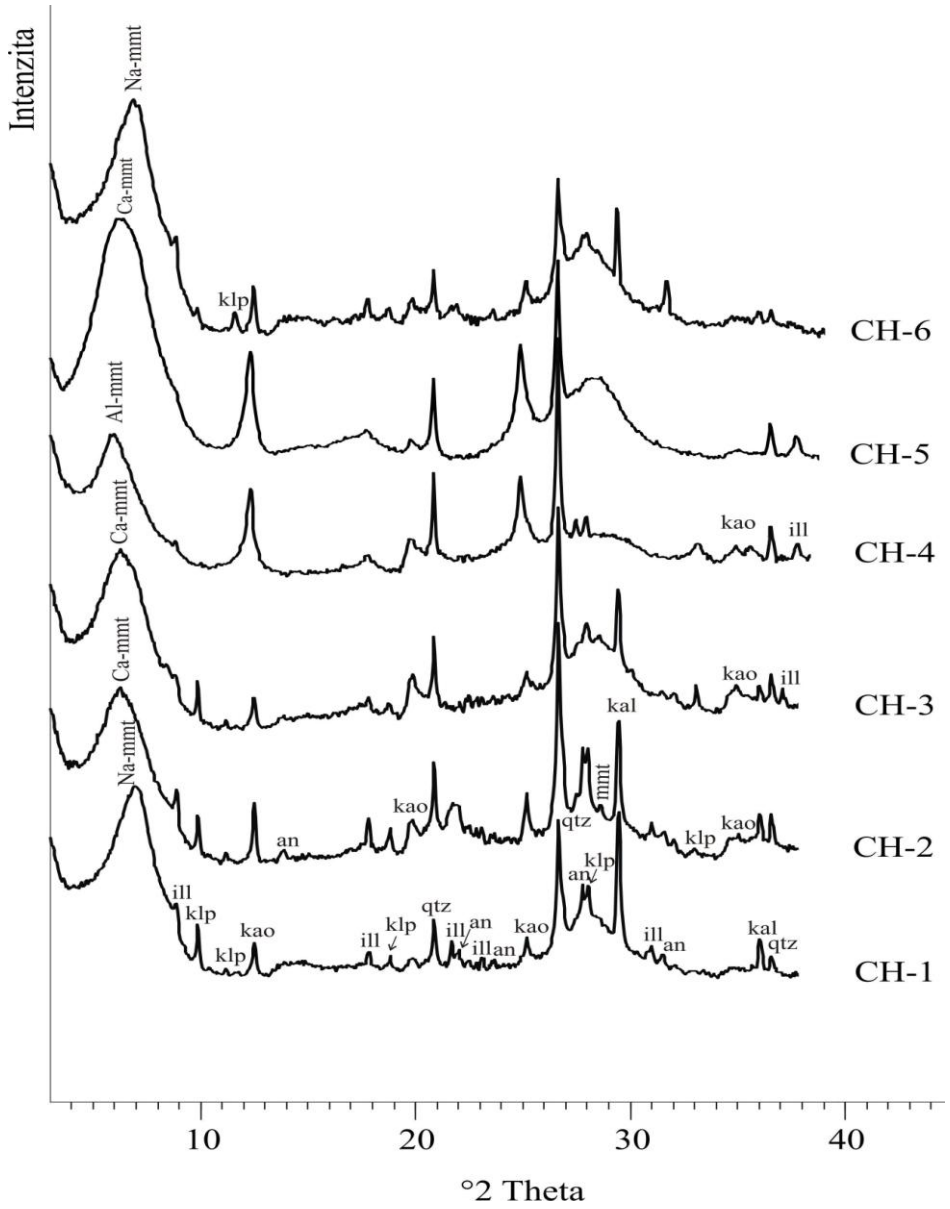
$$\kappa = E_{oed}^{-1} \cdot C_v \cdot \gamma \quad (6)$$

kde E – oedometrický modul; c_v – součinitel konsolidace; γ – objemová tíha.

5. VÝSLEDKY

5.1. Prášková rentgen difrakční analýza

Všechny vzorky studovaných kyperských bentonitů obsahují minerály ze skupiny smektitu (Obr. 13, Tab. 1), které představují Na-montmorillonit (vzorky CH-1 a CH-6), Ca-montmorillonit (vzorky CH-2, CH-3 a CH-5) a montmorillonit bohatý na Al (vzorek CH-4). Vzorek CH-1 je aktivovaný sodíkem, zatímco CH-6 je přírodní Na-montmorillonit. Bazální difrakce d_{001} montmorillonitu se nachází v oblasti 5-7° 2θ (14 – 15 Å). Na-montmorillonity jsou na difrakčním záznamu posunuty do vyšších úhlů, zatímco Ca-montmorillonity jsou posunuty do nižších úhlů. Tyto rozdíly závisí na velikosti iontového poloměru mezivrstevních kationtů Na^+ a Ca^{2+}.



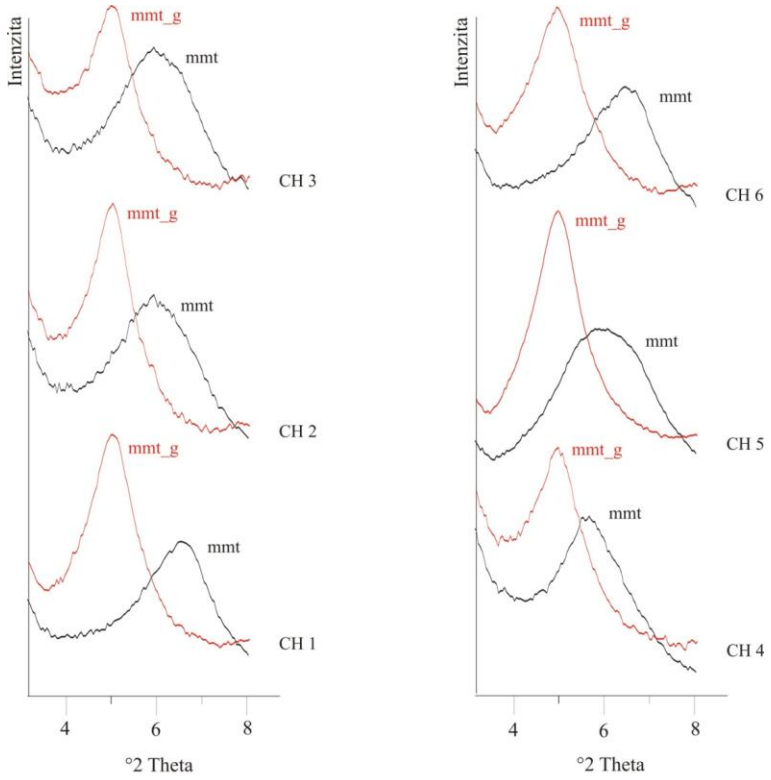
Obr. 13. RTG difrakční záznamy studovaných kyperských bentonitů (mmt – montmorillonit, ill – illit, klp – klinoptilolit, kao – kaolinit, qtz – křemen, an – anortit a kal – kalcit).

Tab. 1. Mineralogické složení studovaných kyperských bentonitů (mmt – montmorillonit).

symbol	Ca-mmt	Na-mmt	Al-mmt	illit	kaolinit	klinoptilolit	křemen	anortit	kalcit
CH-1		•		•	•	•	•	•	•
CH-2	•			•	•	•	•	•	•
CH-3	•			•	•	•	•	•	•
CH-4			•	•	•	•	•	•	
CH-5	•			•	•		•		
CH-6		•		•	•	•	•	•	•

Ve všech studovaných vzorcích byl dále identifikován illit a kaolinit. Z nejílových minerálů se podařilo identifikovat křemen (ve všech vzorcích), živec, anortit (s výjimkou vzorku CH-5) a kalcit (s výjimkou vzorků CH-4 a CH-5 z ložiska Lemessos). Charakteristickým znakem studovaných bentonitů je přítomnost zeolitu, konkrétně klinoptilolitu, jenž byl zjištěn ve všech vzorcích s výjimkou CH-5 (Obr. 13).

Difrakční linie montmorillonitu se mohou překrývat s bazální difrakcí chloritů. Odlišení obou fází bylo provedeno interkalací etylen-glykolem. Pokud se jedná o minerály ze skupiny smektitu, posune se jejich d_{001} do nižších úhlů (tzn. 16 – 18 Å), což bylo pozorováno i u studovaných vzorků kyperských bentonitů (Obr. 14).



Obr. 14. Bazální difrakce d_{001} neglykolovaných vzorků (černá křivka) a vzorků po úpravě v parách etylen-glykolu (červená křivka); mmt – montmorillonit, mmt_g – montmorillonit po glykolaci.

5.2. Chemická analýza

Pomocí chemické analýzy se určuje koncentrace chemických prvků, které se nachází v každém minerálu nebo v jejich směsi, tj. v hornině. Chemická analýza se ovšem neprováděla jen pro jílovou část bentonitů, ale byl analyzován celkový vzorek, proto mohou být výsledky ovlivněny jinými složkami, které dané bentonity obsahovaly (např. akcesorie, sírany, amorfní fáze atd.), které nebyly identifikovány pomocí práškové rentgenové difrakce. Proto se ve výsledcích chemické analýzy objevují oxidy jako např. TiO_2, P_2O_5 a MnO, ale ovšem v malém množství.

Zajímavým výsledkem (Tab. 2) je podobný obsah Al_2O_3 vzorku CH-4 s ostatními vzorky. Tento vzorek na rozdíl od ostatních obsahuje i Al-montmorillonit, proto by u něj obsah hliníku měl být vyšší. Obsah SiO_2 je podle předpokladu značně vysoký, neboť je hlavní složkou všech minerálů, obsažených ve zkoumaných bentonitech kromě kalcitu. Přestože vzorek CH-1 obsahuje Na-montmorillonit, má také poměrně vysoký obsah CaO, což je pravděpodobně způsobeno přítomností anortitu nebo kalcitu. Nejvyšší obsah Na_2O mají vzorky CH-1 a CH-6. V obou vzorcích se totiž vyskytují Na-montmorillonit a klinoptilolit, kteří jsou hlavními nositeli Na^+. Při porovnání vzorků, obsahujících Ca-montmorillonit (tj. CH-2, CH-3 a CH-5), je vidět, že CH-2 a CH-3 mají vyšší obsah CaO než CH-5. To je ovlivněno absencí anortitu a kalcitu ve vzorku CH-5. Draslík se podílí na struktuře illitu a klinoptilolitu. Viditelný rozdíl v jeho zastoupení je zaznamenán u vzorku CH-5, který obsahuje illit, ale neobsahuje klinoptilolit a přesto má více K^+ než vzorek CH-4, který obsahuje oba tyto minerály. Je tedy pravděpodobné, že vzorek CH-5 obsahuje illit s vysokým podílem K^+. Železo se vyskytuje ve dvou oxidačních stavech: Fe_2O_3 a FeO. Celkový obsah Fe se pohybuje v rozmezí 5,20 – 6,79 %. Všechen hořčík patří pouze montmorillonitu (a to jak v oktaedrické pozici, tak i v mezivrstevním prostoru).

Tab. 2. Výsledky chemické analýzy kyperských bentonitů (stanoveno v Laboratořích geologických ústavů PřF UK).

vzorek	CH-1	CH-2	CH-3	CH-4	CH-5	CH-6
SiO_2	52,31	59,64	57,72	61,14	61,50	61,15
TiO_2	0,57	0,61	0,68	0,83	0,87	0,64
Al_2O_3	11,45	11,66	15,11	14,82	16,36	13,08
Fe_2O_3	4,91	5,40	4,78	6,65	6,13	6,18
FeO	0,29	0,39	1,24	0,14	0,32	0,60
MnO	0,24	0,23	0,09	0,16	0,07	0,52
MgO	2,61	2,80	3,45	2,41	1,91	3,27
CaO	9,87	5,08	2,38	1,23	1,16	1,30
Na_2O	1,60	1,36	1,12	0,82	0,76	1,59
K_2O	1,58	1,60	1,77	0,86	1,17	1,72
P_2O_5	0,20	0,21	0,35	0,08	0,09	0,23
H_2O^-	2,60	2,80	4,14	4,42	2,54	2,94
H_2O^+	4,61	4,56	4,92	5,26	5,82	5,22
CO_2	6,89	3,43	1,97	1,06	1,05	1,18
Součet	99,73	99,77	99,72	99,88	99,75	99,62

5.3. Semikvantitativní analýza

Semikvantitativní výpočet minerálních fází (Tab. 3), které se nacházejí ve zkoumaných bentonitech, byl proveden autorem této diplomové práce s využitím chemické analýzy a výsledků RTG difrakčního rozboru. Z těchto výpočtů vyplynulo, že obsah montmorillonitu se pohybuje v rozmezí 47-58% (vzorek CH-6 ho obsahuje nejvíce a CH-5 nejméně). Druhý největší obsah montmorillonitu má vzorek CH-3 (56%), následuje vzorek CH-2 s obsahem 51 % a vzorky CH-4 a CH-1 se 49 % montmorillonitu.

Celý výpočet probíhal tak, že z tabelovaného chemického vzorce příslušného minerálu, identifikovaného RTG difrakcí, byl spočten obsah jednotlivých oxidů v daném minerálu. Poté byla pro každý oxid odečtena suma oxidu od obsahu stejného oxidu, který byl získán z chemické analýzy a pomocí algoritmu byl minimalizován rozdíl mezi těmito dvěma obsahy:

$$min\left[\sum_{i}\left(z_i^{calc} - z_i^{obs}\right)^2\right]$$

kde: i - daný oxid, z^{calc}- obsah oxidu z chemického složení a z^{obs}- obsah oxidu z chemické analýzy. Tento algoritmus byl stanoven a zpracován v počítačovém programu Excel pomocí odkazu řešitel (solver).

Tab. 3. Semikvantitivní zastoupení minerálních fází, vyskytující se ve studovaných kyperských bentonitech.

	CH-1	CH-2	CH-3	CH-4	CH-5	CH-6
křemen	10%	12%	17%	14%	8%	10%
kaolinit	5%	5%	3%	10%	19%	5%
illit	5%	3%	6%	9%	11%	5%
montmorillonit	49%	51%	56%	49%	47%	58%
kalcit	7%	7%	3%	0%	0%	3%
anortit	5%	2%	2%	2%	0%	5%
klinoptilolit	8%	10%	3%	6%	0%	6%
suma	89%	90%	89%	90%	85%	92%

5.4. Měrný povrch a kationtová výměna kapacita

Jeden z hlavních parametrů, který pomáhá určit fyzikální a chemické rozdíly mezi Na- a Ca-bentonity, je velikost pórů (Kaufhold et al. 2010). U studovaných kyperských bentonitů má nejvyšší hodnoty měrného povrchu mikro-i mesopórů vzorek CH-6, nejnižší naopak vzorek CH-5 (Tab. 4).

Podle Grauera (1986) kationtová výměnná kapacita souvisí s měrným povrchem a to tak, že s rostoucím měrným povrchem rostou také sorpční schopnosti bentonitů. Podle níže uvedených výsledků kationtové výměnné kapacity (Tab. 5 a 6) platí tento předpoklad jen částečně. U Na-montmorillonitů (tzn. vzorky CH- 1 a CH- 6) by měly být sorpční schopnosti větší (tzn. mají větší póry), ale vzorek CH-1 má menší póry než vzorky CH-2 a CH-3, které představují Ca-montorillonity. Vzorek CH-1 zachytil menší množství stopových prvků a to jak na systém Cs^+ - Na^+ tak na systém Ca^{2+}- Mg^{2+}- Na^+ než jakýkoliv jiný vzorek Ca-bentonitu. Tyto hodnoty nesouvisí jen s výše uvedeným předpokladem Grauera (1986), ale podle Kaufholda et al. (2010) má výrazný vliv také množství vrstev TOT (T-tetraedrická vrstva, O-oktaedrická vrstva) přítomného smektitu a množství hlavního prvku v mezivrstevním prostoru.

Tab. 4. Výsledky stanovení měrného povrchu (S_{micro} – měrný povrch mikroporů, r_{mode} – charakteristický poloměr mikropórů, V_{micro} – adsorbovaný objem plynu (CO_2) na kompletně vyplněných mikropórech, E – charakteristická energie, S_{BET} – měrný povrch mesopórů a části makropórů vypočtený metodou BET z adsorpční isotermy N_2, V_{BET} – objem mesopórů a části makropórů vypočtený metodou BET z adsorpční isotermy N_2).

vzorek	S_{micro} [m^2/g]	r_{mode} [nm]	V_{micro} [cm^3/g]	E [$kJ.mol^{-1}$]	S_{BET} [m^2/g]	V_{BET} [cm^3/g]
	mikropóry				mesopóry	
CH-1	53,96	0,62	0,0183	12,45	70,27	81,892
CH-2	56,32	0,62	0,0192	12,23	73,34	79,569
CH-3	64,14	0,63	0,0224	11,50	75,77	65,099
CH-4	53,99	0,65	0,0193	10,60	68,36	107,813
CH-5	42,43	0,64	0,0149	11,23	62,92	119,835
CH-6	67,72	0,63	0,0236	11,55	92,19	143,720

Tab. 5. Rovnovážné výměnné kapacity bentonitů pro systém Cs^+ - Na^+ (K_{Na} -vytěsněné množství Na^+ ve filtrátu vztažené na 1 g suchého bentonitu, K_{Cs} - zachycené množství Cs^+ v 1 g suchého bentonitu).

vzorek	K_{Cs}[meq/100g]	K_{Na}[meq/100g]
CH-1	27,5	31,9
CH-2	33,6	33,8
CH-3	34,1	36,4
CH-4	34,1	35,8
CH-5	30,5	34,6
CH-6	34,6	37,6

Tab. 6. Rovnovážné výměnné kapacity bentonitů pro systém Ca^{2+}-Mg^{2+}-Na^+ (K_{Na} – vytěsněné množství Na^+ ve filtrátu vztažené na 1 g suchého bentonitu, K_{Ca}/K_{Mg} zachycené množství Ca^{2+} (Mg^{2+}) v 1 g suchého bentonitu, K_{Ca+Mg} zachycené množství Ca^{2+} a Mg^{2+} v 1 g suchého bentonitu).

vzorek	K_{Ca}[meq/100g]	K_{Mg}[meq/100g]	K_{Ca+Mg}[meq/100g]	K_{Na}[meq/100g]
CH-1	15,8	23,7	39,5	40,3
CH-2	17,6	27,8	45,4	46,2
CH-3	18,8	31,3	50,1	50,9
CH-4	23,2	36,5	59,7	64,3
CH-5	19,9	29,2	49,1	53,5
CH-6	20,4	30,9	51,3	52,5

5.5. Základní fyzikální vlastnosti

5.5.1. Vlhkost

Vlhkost všech neporušených vzorků se pohybuje v rozmezí 7 – 17 % (Tab. 7). Rozpětí hodnot je ovlivněno zejména obsahem smektitu (nejvyšší vlhkost koreluje s nejvyšším podílem smektitu ve vzorku CH-6), jeho typem (přírodní Na-montmorillonit ve vzorku CH-6) a obsahem doprovodných minerálů. Neporušenost zkoumaných vzorků je však diskutabilní. V případě nevhodného uskladnění během transportu mohlo dojít k jejich částečnému vysušení.

Tab. 7. Vlhkost zkoumaných vzorků.

	CH-1	CH-2	CH-3	CH-4	CH-5	CH-6
VLHKOST [%]	10,1	8,2	7	9,6	7,4	17,3

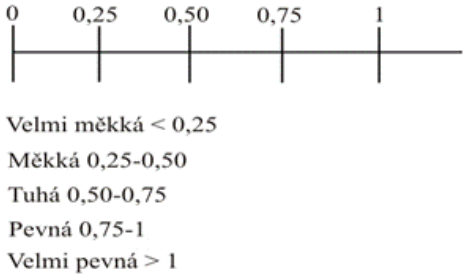
5.5.2. Geotechnické zatřídění

Konzistenční meze, tedy mez plasticity a mez tekutosti, uváděné v %, se ve vzájemném poměru používají k určení tzv. stupně konzistence (Obr. 15). Tato data, doplněná o stanovení zrnitosti (resp. zrnitostní křivkou) pomáhají také určit množství jílových minerálů ve studovaném materiálu.

Z výsledků provedených zkoušek (Tab. 8) vyplývá, že nejvíce vody je schopen pojmout vzorek CH-2 (tedy bentonit s Ca-montmorillonitem), zatímco nejmenší množství vody mají vzorky CH-3 a CH-6. Nejvyšší mez plasticity má opět vzorek CH-6 (63 %), což může souviset s vysokým obsahem montmorillonitu oproti ostatním zkoumaným vzorkům. Podle výsledků (Tab. 8) mají všechny vzorky velikost zrn odpovídající jílové frakci (< 0,002 mm), kromě CH-3, který se řadí do kategorie písčitý jíl (velikost písčité frakce 0,06 – 2 mm).

Tab. 8. Výsledky geotechnického zatřídění studovaných kyperských bentonitů (Cl – jíl, saCl – písčitý jíl).

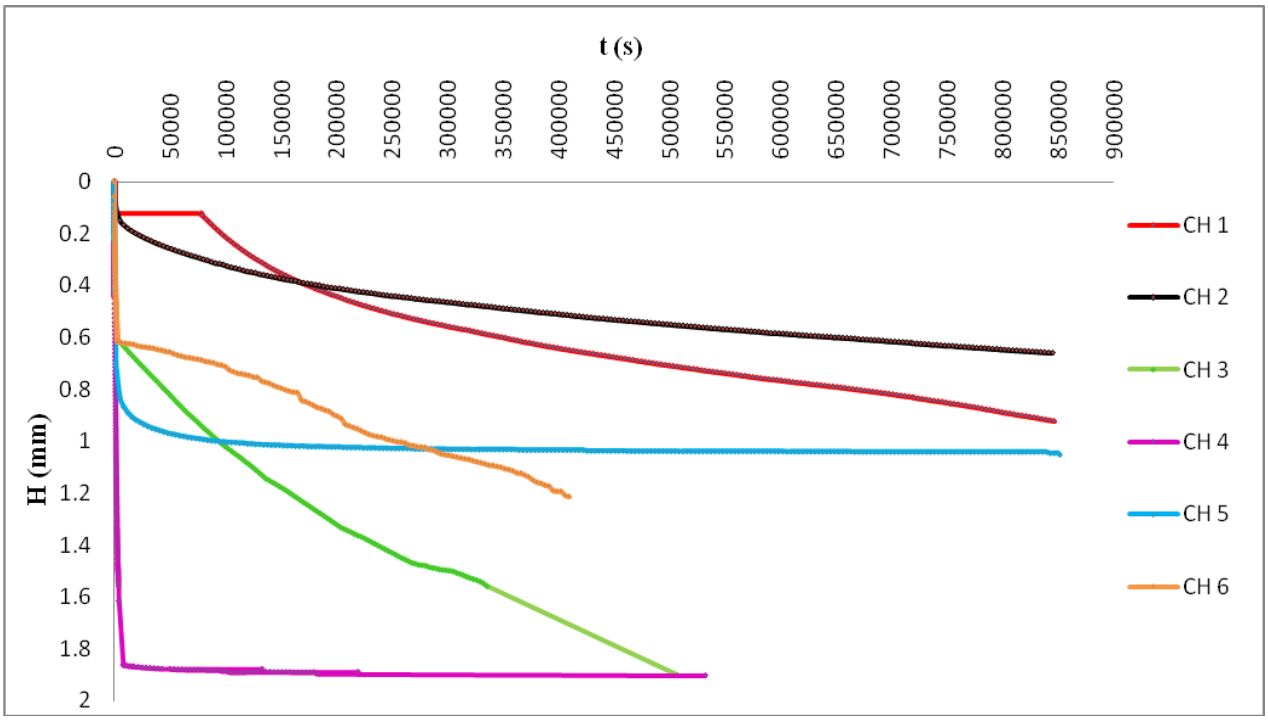
	CH-1	CH-2	CH-3	CH-4	CH-5	CH-6
mez tekutosti [%]	144	186	111	131	143	116
mez plasticity [%]	49	41	48	42	44	63
klasifikace zrnitosti (dle ČSN EN ISO 14688-2)	Cl	Cl	saCl	Cl	Cl	Cl



Obr. 15. Stupeň konzistence (upraveno podle EN ČSN 14688-2, 2005).

5.6. Volné bobtnání

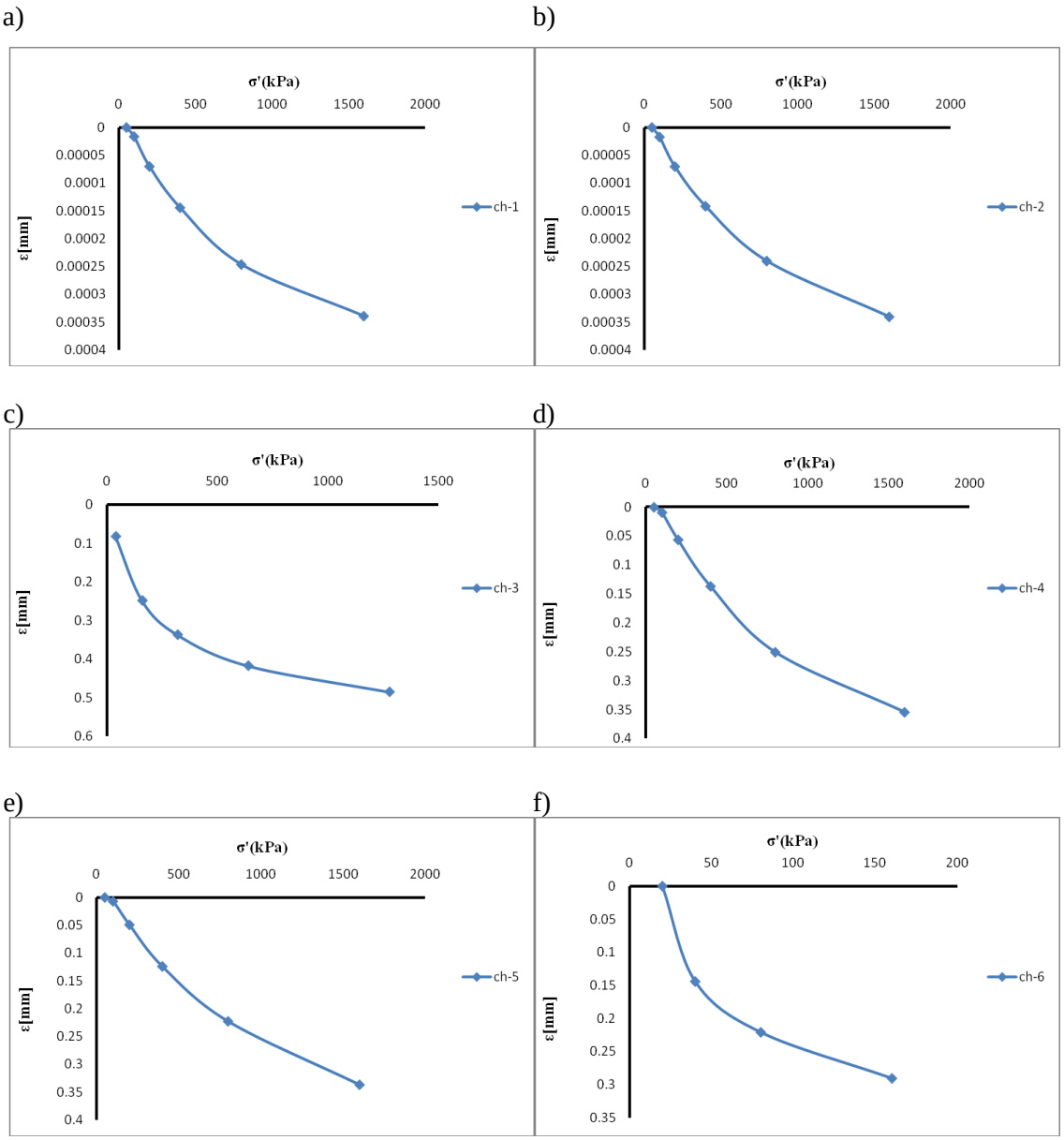
Schopnost bentonitu absorbovat vodu, závisí na smektitu např. montmorillonitu a na propustnosti. Když jsou molekuly vody zadrženy ve struktuře montmorillonitu, dochází ke zvětšování jeho objemu (bobtnání), čímž se zvyšuje nepropustnost bentonitu (Xu et al. 2003). Bentonity potřebují 2 až 3 dny, aby ve styku s vodou nabobtnaly a ustálil se jejich objem. Vzorky CH-1, CH-2, CH-3 a CH-6 přesto, že byly ve vodě několik dnů (cca 5-7 dnů) nebyly ustálené. Vzorky CH-4 a CH-5 naopak během jednoho dne sorbovaly maximální možné množství vody (Obr. 16).



Obr. 16. Volné bobtnání studovaných kyperských bentonitů vyjádřené jako výška bobtnání (H) v čase (t).

5.7. Stlačitelnost

Během měření stlačitelnosti byly vzorky tlakově zatíženy do maximální hodnoty 1600 kPa. Podle stlačitelnosti se vzorky CH-1 a CH-2 liší od ostatních (Obr. 17). Velikost jejich stlačení se pohybuje řádově 0,000X mm, zatímco u dalších čtyř vzorků je to řádově 0,X mm. Nejvyšší stlačitelnost by měl pravděpodobně vzorek CH-6, ale během měření došlo ke ztrátě posledních dvou hodnot. Nicméně trend, který představuje křivka stlačitelnosti u vzorku CH-6, dokazuje, že hodnoty stlačení by byly přibližně dvojnásobné než u vzorku CH-4, jehož hodnota stlačitelnosti je druhá nejvyšší. Výsledné hodnoty jsou ovlivněny zejména zrnitostní frakcí.



Obr. 17. Průběh stlačitelnosti studovaných kyperských bentonitů: a) CH-1, b) CH-2, c) CH-3, d) CH-4, e) CH-5, f) CH-6.

5.8. Hydraulická vodivost (propustnost)

Jedna z nejdůležitějších geotechnických vlastností bariérového materiálu je propustnost. Tato vlastnost zemin vychází z Darcyho zákona rychlosti průtoku kapaliny. Jedná se o lineární závislost mezi filtrační rychlostí tekutiny a hydraulickým gradientem.

Obecně platí, že se stoupajícím tlakem klesá propustnost, tzn. snižuje se rychlost průtoku kapaliny pórovitým prostředím. Výsledky propustnosti zkoumaných vzorků (Tab. 9) potvrzují tento předpoklad. Při menších zatíženích jsou tyto bentonity nepropustné, zatímco při vyšších zatíženích jsou velmi nepropustné. Výjimkou je vzorek CH-1, který je i při nižších tlacích velmi nepropustný (tj. hodnoty

propustnosti tohoto vzorku jsou řádově 10^{-11} při nižších $\sigma 1$- $\sigma 2$ a při vyšších jsou řádově 10^{-12}). Toto vychází z klasifikace propustnosti zemin (dle normy ČSN 73 6850), kde se hodnoty hydraulické vodivosti *k* pro nepropustné zeminy pohybují v rozmezí $10^{-8} – 10^{-10}$ a pro velmi nepropustné zeminy < 10^{-10}.

Tab. 9. Výsledky hydraulické vodivosti jednotlivých kroků (zatížení); Δε - změna deformace (výšky), $\sigma 1$ - zatížení na začátku jednotlivého kroku měření, $\sigma 2$ - zatížení na konci jednotlivého kroku měření, k - hydraulická vodivost.

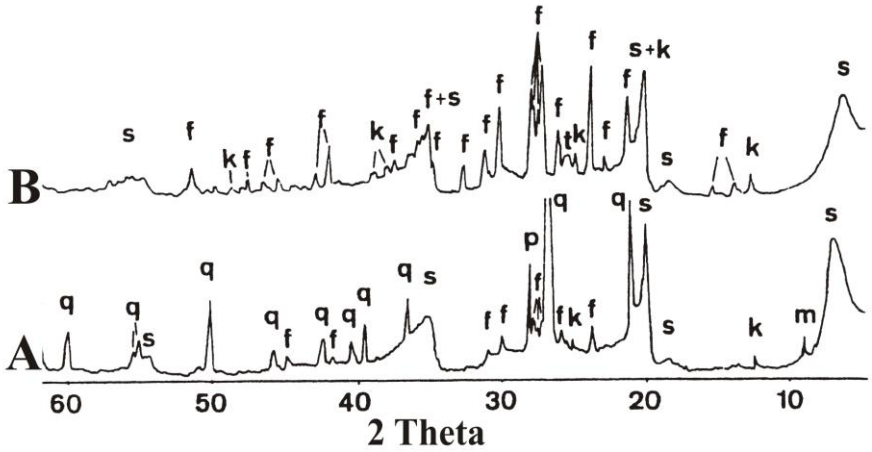
vzorek	Δε [-]	$\sigma 1$ [Pa]	$\sigma 2$[Pa]	k [m/s]	Klasifikace propustnosti zeminy podle ČSN 73 6850
CH-1	0,009719	20000	40000	$6{,}75 \times 10^{-11}$	Velmi nepropustná
	0,043796	640000	1280000	$2{,}48 \times 10^{-12}$	Velmi nepropustná
CH-2	0,01502	20000	40000	$1{,}55 \times 10^{-10}$	Nepropustná
	0,089395	640000	1280000	$1{,}61 \times 10^{-11}$	Velmi nepropustná
CH-3	0,004337	20000	40000	$1{,}77 \times 10^{-10}$	Nepropustná
	0,060799	640000	1280000	$1{,}21 \times 10^{-11}$	Velmi nepropustná
CH-4	0,948	20000	40000	$8{,}84 \times 10^{-9}$	Nepropustná
	0,08999	640000	1280000	$1{,}5 \times 10^{-11}$	Velmi nepropustná
CH-5	0,006	20000	40000	$2{,}15 \times 10^{-10}$	Nepropustná
	0,038386	640000	1280000	$7{,}2 \times 10^{-12}$	Velmi nepropustná
CH-6	0,036	20000	40000	$4{,}59 \times 10^{-10}$	Nepropustná
	0,408	80000	160000	$2{,}09 \times 10^{-11}$	Velmi nepropustná

6. DISKUSE

6.1. Mineralogie a chemická charakteristika

Z hlediska zkoumaných vzorků se očekávalo, že nejvýraznější chemické charakteristiky budou u Na-bentonitů (vzorek CH-6) a u aktivovaného bentonitu na sodnou formu (vzorek CH-1), zatímco u Ca- popř. Al-bentonitů budou chemické vlastnosti méně výrazné. U aktivovaného bentonitu ale tento předpoklad neplatí. Výsledky měrného povrchu a kationtové výměnné kapacity ukázaly, že jeho sorpční schopnosti jsou menší, než u některých vápenatých bentonitů. Z výsledků práškové rentgenové difrakce je zřejmé, že vzorky CH-1 a CH-6 obsahují podobné minerální fáze, ale množství jílové frakce se liší o více než 10 % a pravděpodobně kvůli tomu má vzorek CH-1 horší sorpční vlastnosti (viz Tab. 3, kapitola 5). Obsah akcesorických minerálů v bentonitech může být ovlivněn zejména způsobem vzniku bentonitu, z jakých matečných hornin pochází a také z jaké hloubky byl odebrán (těžší minerály mají tendenci nasedat v nižších částech ložiska). Pravděpodobně vzorek CH-5, ve kterém chybí kalcit, anortit a klinoptilolit, byl odebrán z menších hloubek, než ostatní. Dále pomocí obsahu anortitu lze určit při jakém stupni alterace vznikly tyto horniny. Obecně platí, že čím silnější je stupeň alterace, tím menší bude obsah anortitu. Podle výsledků v tabulce 3 (viz kapitola 5) vznikl vzorek CH-5 při silnějším stupni alterace, jelikož neobsahuje anortit, zatímco vzorky CH-1 a CH-6 vznikly při nižším stupni alterace, proto obsahují cca 5 % anortitu.

Při porovnání zkoumaných vzorků s řeckými bentonity je patrné, že v řeckých bentonitech se vyskytuje jako hlavní minerál smektit, dále kaolinit, slída (pravděpodobně illit), K-živec, plagioklas a Ti-fázi představuje anatas (Obr. 18) (Christidis a Markopoulos 1995, Christidis a Dunham 1993). Mezi akcesorické minerály patří karbonáty a to jak kalcit, tak ankerit i siderit. Mezi sulfidy patří pyrit a markazit a mezi sírany alunit, jarosit a sádrovec (Christidis a Markopoulos 1995). V kyperských bentonitech se vyskytují zeolity (hlavně klinoptilolit) a anortit, zatímco u řeckých tyto fáze zcela chybí.



Obr. 18. Obsah minerálů řeckých bentonitů (upraveno podle Christidise et al. 1995). A – Ano Komnia, B – Koufi, s-smektit, m-slída, k-kaolinit, q-křemen, f-K-draselný živec, p-plagioklas, t-Ti fáze.

Minerální obsah závisí na způsobu vzniku hornin. Kyperské bentonity byly uloženy v hlubších částech moře (Pantazis 1967, Gostelow a Loucaides 1986, Gass et al., 1994). Řecké pak vznikly při alteraci v submarinním prostředí za účasti proudění vody a důkazem toho je přeměna veškerého vulkanického popela na smektit (Christidis et al. 1995). K-živec v bentonitech řeckého ostrova Milos dokazuje, že vznikly za nižších teplot než kyperské (Christidis et al. 1995).

Množství oxidů kyperských a řeckých bentonitů je odlišné a to kvůli rozdílnému obsahu minerálních fází. U řeckých bentonitů se obsah SiO_2 pohybuje v rozmezí 61,39 – 76,10 % (Christidis a Scott 1997), zatímco u kyperských je to 52,31 – 61,50 %. Zajímavý je nízký obsah TiO_2 u řeckých jílů i přesto, že se v nich vyskytuje anatas, na rozdíl od kyperských bentonitů, které i při absenci anatasu mají tento obsah vyšší (0,57 – 0,87 %). Železo u řeckých bentonitů (0,97 – 2,73 %) je nižší než u zkoumaných kyperských vzorků (4,91 – 6,65 %) i přesto, že v řeckých bentonitech se nachází sulfidy jako např. pyrit. Na_2O u kyperských vzorků je opět vyšší a to je způsobeno přítomností klinoptilolitu. Obsah MgO se v obou případech velmi podobá (kyperské 1,91 – 3,45 %, řecké 1,82 – 5,09 %) a to proto, že při vzniku jak kyperských tak i řeckých bentonitů byly jejich matečné horniny v kontaktu s mořskou vodou, která je zdrojem Mg (Christidis a Scott 1997), s výjimkou některých vzorků řeckých bentonitů, kde jejich obsah MgO dosahuje až cca 5 %.

Z hlediska kationtové výměnné kapacity (CEC) jsou hodnoty řeckých bentonitů velmi variabilní. Christidis (1998) zkoumal schopnosti výměny sodíku těchto hornin s okolním prostředí. Hodnoty byly rozdílné mezi jednotlivými ložisky. Na řeckém ostrově Milos na ložisku Prassa se velikost CEC pohybovala v rozmezí 63 – 126 meq/100 g, zatímco u ložiska Loutra jsou tyto hodnoty v některých případech výrazně menší (33 – 80 meq/100 g). Přibližně v tomto rozmezí se objevují i u kyperských bentonitů (31 – 64 meq/100 g). Přesto, že hodnoty kationtové výměnné kapacity bentonitů z ložiska Prassa jsou vyšší (tzn. lepší sorpční schopnosti), velikost mikropórů (cca 61,76 m^2/g) (Christidis et al. 1997) je v několika případech menší, než u kyperských (42,43 – 92,19 m^2/g).

V České republice se vyskytují bentonity na několika ložiscích v Doupovských horách, v Českém středohoří a také v Plzeňském kraji (ložisko Dnešice). Bentonity z těchto ložisek jsou rozdílné jak obsahem minerálních fází, tak i z hlediska vlastností. Podle Ryndové (2001) obsahují bentonity z Doupovských hor jako hlavní minerál montmorillonit, dále kaolinit, dioktaetrickou slídu (illit), křemen, plagioklas a kalcit. Podle jiných autorů (např. Přikryl et al. 2004) české bentonity obsahují kromě jiného i anatas, goethit, cristobalit a pyrit. Některé bentonity na ložisku Dnešice, které jsou klasifikovány jako jíly a písčité jíly, neobsahují křemen. Co se týká obsahu ostatních minerálů, shodují se s předchozími českými ložisky (tzn. obsahují montmorillonit, kaolinit, illit, plagioklas a kalcit).

V bentonitech z Doupovských hor a z Českého středohoří je obsah SiO_2 (42,46 – 42,88 %) a Na_2O (0,21 – 1,63 %) (Ryndová 2001) menší než u kyperských bentonitů. Naopak výrazně vyšší je množství TiO_2 (3,50 – 3,72 %) a Fe_2O_3 (10,73 – 11,64 %) a to potvrzuje předpoklad Přikryla et al. (2004), že tyto jílové horniny obsahují anatas a sulfidy (např. pyrit). Obsahy Al_2O_3 (12,75 – 12,95 %), MgO (2,34 – 2,49 %), CaO (5,72 – 5,94 %) a K_2O (0,96 – 1,52 %) u českých bentonitů jsou podobné kyperským, což je pravděpodobně způsobeno obsahem stejných jílových minerálů (montmorillonit, illit a kaolinit), které jsou nositeli těchto prvků. V porovnání českých bentonitů z ložiska Dnešice s kyperskými, jsou obsahy SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Na_2O a K_2O v obou případech přibližně stejné, zatímco TiO_2 je vyšší u českých (0,80 – 1,142 %) (Lukschová 2004). Naopak CaO (0,66 – 0,69 %) a MgO (0,89 - 1,47 %) jsou nižší, protože jsou dnešické bentonity geneticky vázány na sladkovodní prostředí (Lukschová 2004).

Schopnost kyperských bentonitů vyměňovat prvky jako jsou Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ a Cs^+ s okolním prostředím (viz Tab. 5 a 6) dosahuje hodnot 17,6 – 64,3 meq/100 g. Bentonity z Doupovských hor mají tuto schopnost vyšší: Cs^+ sorbují 2 až 2,5× více než kyperské, Ca^{2+} 1 až 1,5× více a u Mg^{2+} jsou tyto rozdíly minimální, ale ve prospěch českých bentonitů. Tyto schopnosti závisí na velikosti pórů. Podle Ryndové (2001) se velikost pórů doupovských bentonitů (resp. oblast mikropórů měrného povrchu S_{micro}) pohybuje v rozmezí 131,5 – 205,8 m^2/g. V porovnání s kyperskými, mají tyto bentonity oblast mikropórů až 4× větší, zatímco adsorbovaný objem na kompletně vyplněných mikropórech (W_0) je až 7× větší než u

kyperských. Naopak bentonity z ložiska Dnešice jsou schopny vyměňovat Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, Cs^{+} s okolním prostředím méně (11,19 – 50,58 meq/100 g) (Lukschová 2004).

Na základě sorpčních schopností (CEC, měrný povrch apod.) a minerálního obsahu bentonitů lze určit, zda jsou vhodné pro použití jako průmyslové sorbenty (např. nosiče pesticidů apod.).

Podle Benita et al. (1998) se kationtová výměnná kapacita bentonitů ze Španělska (Los Escullos, Almeria) pohybuje v rozmezí 54 - 72 meq/100 g. Z jílových minerálů převládá smektit nad kaolinitem a illitem. Minerální složení těchto bentonitů se dále skládá z mordenitu, dále pak z plagioklasu, křemene, cristobalitu, biotitu, amfibolu, titanomagnetitu, ilmenitu a kalcitu. Chemická analýza ukázala, že obsah oxidů, které se nachází ve španělských bentonitech z Los Escullosu (Caballero et al. 2005), je podobný jako u kyperských, s výjimkou obsahu Al_2O_3, který je u španělských v některých případech vyšší. V oblasti mikropórů dosahuje měrný povrch až 520 m^2/g, což může být způsobeno vyšším obsahem mordenitu. Na základě těchto výsledků by tyto bentonity mohly být vhodné jako průmyslové sorbenty, dále jako krmiva, steliva a na strojírenství (Benito et al. 1998).

6.2. Fyzikální vlastnosti

Pro popis zemin se kromě mineralogicko-petrografických údajů uvádí popisné charakteristiky a vlastnosti jako např. vlhkost, mez tekutosti, mez plasticity a zrnitost.

Stav jemnozrnné zeminy lze charakterizovat vlhkostí. Na základě jednoduchých zkoušek vlhkosti a konzistenčních mezí je možno tyto zeminy zatřídit do tříd (velmi měkká, měkká, tuhá, pevná a velmi pevná) (Obr. 15). Tyto vlastnosti zemin jsou ovlivněny obsahem jílových minerálů. Podle toho, v jakém množství jsou jílové minerály zastoupeny a jaký typ jílového minerálu je přítomen, je voda v zemině vázána různými silami, a tak při stejné vlhkosti mohou mít zeminy různou konzistenci. Obecně lze říct, že při zvyšující se vlhkosti, se u jemnozrnných zemin mění jejich konzistenční stav. Jednotlivé konzistenční stavy jsou normativně odděleny konzistenčními mezemi. Pro každou zeminu nastává přechod z jednoho konzistenčního stavu do druhého při jiných hodnotách konzistenčních mezí, tedy při různých charakteristických vlhkostech pro danou zeminu.

Výsledky vlhkosti zkoumaných vzorků (Tab. 7) ukazují, že vázaná voda v neporušených kyperských bentonitech se pohybuje v rozmezí 7 – 17,3 % kde nejvlhčí vzorek je CH-6, zatímco nejvíc suchý je CH-3. V porovnání se smektitickými jíly z ložiska Dnešice, jsou české materiály vlhčí a to v některých případech až 5x (32 – 37 %) (Lukschová 2004), což ovšem může být mimo jiné způsobeno technologií odběru vzorků (vrtání s výplachem).

Zatříděním řeckých bentonitů se nezabývalo příliš mnoho autorů, proto byl v laboratoři geomechaniky firmy GEMATEST s.r.o. dodatečně změřen bílý neporušený bentonit z řeckého ostrova Milos (jeho výsledky jsou uvedené v Příloze 3). Tyto výsledky ukázaly, že vlhkost u řeckých bentonitů je přibližně 6,6 % (což znamená, že obsahují menší množství vody než kyperské bentonity).

Mez tekutosti se stanovovala pro určení množství vody (vlhkosti), potřebného k tomu, aby zkoumané vzorky přešly ze stavu plastického do stavu tekutého. Výsledky úkazaly, že nejvíce vody potřeboval vzorek CH-2, který je schopen navázat do sebe až 1,86× více vody než je jeho vlastní hmotnost. Vzorek CH-3 naopak spotřeboval nejméně vody (1,11× více než je jeho vlastní hmotnost). Nejnižší vlhkost, při které se kyperské bentonity chovají jako plastické, je uvedená v tabulce 8. Vzorek CH-1 se začíná chovat jako plastický při vlhkosti 41 % (potřebuje tedy nejméně vlhkosti ze zkoumaných vzorků), zatímco nejvíce této vlhkosti je potřeba u vzorku CH-6 (63 %). Smektitické jíly z ložiska Dnešice mají tyto

hodnoty a to jak u meze tekutosti, tak i u meze plasticity menší. Mez tekutosti u českých bentonitů se pohybuje v rozmezí 82,56 – 89,09 %, zatímco mez plasticity má hodnoty od 13,71 % do 34,64 %. Tyto hodnoty mohou být ovlivněny obsahem přirozené vlhkosti.

Vzhledem k nižší vlhkosti v řeckých bentonitech se očekávalo, že konzistenční meze budou vykazovat vyšší hodnoty. Podle výsledků (viz Příloha 3) ale tento předpoklad není správný. Mez tekutosti se pohybuje okolo 82 % a mez tekutosti okolo 38 %. Tyto hodnoty jsou podobné jako u českých materiálů, které mají vlhkost 32 – 37 %.

Název zeminy je stanoven na základě makroskopického popisu zrnitosti. Při makroskopickém posuzování zrnitosti se zemina rozprostře na velikost částic nacházejících se ve zkoumaných vzorcích a výsledky se porovnají údaje v Tab. 10. Pro popis zeminy se pak používají značky jako např. pro jíl "Cl". V případě, že se v zemině nachází vložky jiné frakce v menším množství, pak jsou napsány malými písmeny před základní frakci (např. v jílovité zemině se nachází vložky nebo menší podíl písku, pak tato hornina je označená "saCl").

Tab. 10. Velikost zrn pro jednotlivé skupiny zemin podle ČSN EN ISO 14688-1.

skupiny zemin	frakce	značka	velikost zrn [mm]
velmi hrubozrnná zemina	velký balvan	LBo	> 630
	balvan	Bo	200-630
	valoun	Co	63-200
hrubozrnná zemina	štěrk	Gr	2,0-63
	hrubozrnný štěrk	CGr	20-63
	střednězrnný štěrk	MGr	6,3-20
	jemnozrnný štěrk	FGr	2,0-6,3
	písek	Sa	0,036-2,0
	hrubozrnný písek	CSa	0,63-2,0
	střednězrnný písek	MSa	0,2-0,63
	jemnozrnný písek	FSa	0,063-2,0
jemnozrnná zemina	prach	Si	0,002-0,063
	hrubozrnný prach	CSi	0,02-0,063
	střednězrnný prach	MSi	0,0063-0,02
	jemnozrnný prach	FSi	0,002-0,0063
	jíl	Cl	< 0,002

Obecně je zrnitost ovlivněna minerální fází, vyskytující se v dané zemině. Čím více bude zemina obsahovat detritickou složku (tzn. akcesorie), tím větší bude její zrnitost. Dále stanovení zrnitosti může být ovlivněn množstvím vody (vlhkostí) v zemině a také propustností. Čím větší zrna obsahuje zemina, tím vlhčí bude a víc propustná a naopak (Plötze et al. 2007).

Výsledky zrnitosti zkoumaných vzorků ukázaly, že se jedná o jílovitou zeminu, tzn., že je jejich frakce menší než 0,002 mm. Výjimkou je vzorek CH-3, který má větší podíl odpovídající písčité frakci (cca 2 - 0,06 mm). Tento výsledek je pravděpodobně způsoben vyšším zastoupením křemene a nejmenším množstvím jílové frakce ze všech zkoumaných vzorků. Jílová frakce, zjištěná zrnitostním rozborem, v přírodních neporušených kyperských vzorcích tvoří 30 – 77 hm. %. Sodíkem aktivovaný bentonit obsahuje 58 hm. % této frakce.

Doupovské přírodní bentonity mají tuto frakci cca 25 % a Na-aktivovaný bentonit okolo 64 % (Ryndová 2001). Na druhou stranu jílová frakce smektitických jílů z ložiska Dnešice dosahuje min. hodnoty cca 20 % a max. cca 35 % (Lukschová 2004).

6.3. Objemové změny

Zjištěním objemových změn zkoumaných vzorků byla studována bobtnavost v oedometru. Obecně lze bobtnavost definovat jako schopnost zemin zvětšovat svůj objem přijímáním vody (Petroš 2002). Bobtnání v oedometru se provádí s časovým průběhem. Tento časový průběh pomáhá zjistit rychlosti objemových změn zemin. Na počátku mají zeminy rychlejší nárůst objemu, přičemž jsou schopny nabobtnat až o 70 % z celkové hodnoty bobtnavosti (Petroš 2002). Poté se rychlost bobtnání značně sníží. Bobtnavost může být významně ovlivněna formami existence vody v zemině, schopnostmi na vodu reagovat a hustotou (Petroš 2002, Xu et al. 2003). Čím větší je hustota, tím více jsou bentonity schopné do sebe přijímat vodu (Xu et al. 2003). Obecně platí, že Na-bentonity mají větší schopnost nabobtnat než Ca-bentonity. To je způsobeno větší valencí Ca^{2+}. Vápník se tak dostává do těsné blízkosti jílovitých částic v bentonitech. Po nabobtnání se pak vzdálenost mezi dvěma jílovitými částicemi zvětší. V takovém případě je osmotický tlak, který vzniká mezi montmorillonitem a okolní chemicky vázanou vodou, menší než u Na-bentonitů (Komine 2004).

Největší deformace byla zaznamenána po nabobtnání u vzorků CH-3 a CH-4, u kterých dosáhla změny výšky až 1,8 mm (Obr. 16). Na grafu je vidět, že i po cca 5 dnech nebyl vzorek CH-4 ustálený (plně nabobtnaný), proto lze říci, že největší množství vody přijal tento vzorek. V porovnání vzorků CH-4 a CH-5, které byly schopné nabobtnat v nejkratším časovém úseku, způsobila voda u vzorku CH-4 dvojnásobně více deformace než u vzorku CH-5. Na tuto deformaci mohl mít vliv jiný hlavní prvek obsažený v montmorillonitu (Al u CH-4 a Ca u CH-5). Rozdílná je i deformace mezi Na-bentonity (CH-1, CH-6). Přírodní Na-bentonit (CH-6) nabobtnal podle očekávání více než vzorek CH-1, s deformací cca 1,2 mm a to v kratším časovém úseku. To je způsobeno tím, že vzorek CH-1 je přírodní Ca-bentonit průmyslově aktivovaný sodou, kdy se předpokládá, že výměna vápníku za sodík neproběhne v plné míře. Vzorek CH-1 začal přijímat vodu až po několika hodinách, to je pravděpodobně způsobeno obsahem mikropórů s menším poloměrem a menším množstvím jílových minerálů. Při porovnání vzorků Ca-bentonitů (tzn. CH-2, CH-3 a CH-5) lze zjistit, že CH-2 a CH-3 nebyly na rozdíl od CH-5 ustáleny ani po 7 dnech. Přestože CH-5 nabobtnal nejrychleji, největší hodnoty deformace vykazoval vzorek CH-3 a nejmenší vzorek CH-2 (změna výšky cca 0,65 mm). Větší deformace vzorku CH-3 je způsobena větším obsahem montmorillonitu oproti zbylým Ca-bentonitům. Deformace může být ovlivněna i velikostí mikropórů (resp. průměrem pórů), která je u tohoto vzorku větší a to jak u pórů s max. poloměrem 0,4 nm, tak i u pórů s poloměrem >1 nm.

6.4. Mechanické vlastnosti

Jednou z nejdůležitějších vlastností bentonitů při jejich použití v hlubinných úložištích radioaktivního odpadu, je odolnost vůči vyššímu tlaku. Zvýšení působení tlaku na těsnící zónu inženýrské bariéry v bezprostřední okolí kontejneru může být vyvoláno tektonickými silami (Savage et al. 1999, Villar et al. 2006) popř. náhlými geologickými událostmi jako je např. zemětřesení (Alabarse et al. 2011).

Cílem určení mechanických vlastnosti bylo stanovit hodnoty stlačitelnosti kyperských bentonitů za laboratorních teplot (22 ± 1 °C) a zjistit, zda jsou vhodné k použití na těsnící zónu umístěnou v bezprostředním okolí kontejneru v úložišti radioaktivního odpadu. Hodnoty stlačitelnosti mohou být

ovlivněny zejména vlhkostí a způsobem vazby vody. Bentonity s větší hustotou za sucha jsou více stlačitelné, ale to platí pouze v případě, že je působící zátěž větší než 30 MPa. Na druhou stranu bentonity mající cca 15 % vlhkosti se dají jednodušeji stlačit než ty, které mají její hodnoty pod 10 % a nad 20 % (Ye et al. 2010). Bentonity, které mají méně než 10 % vlhkosti, pravděpodobně mají i menší póry a obecně platí, že čím jsou menší póry, tím jsou bentonity méně stlačitelné. Vzhledem k tomu, že voda je nestlačitelná (resp. málo stlačitelná), bentonity s větším obsahem vlhkosti (vody), než 20 % opět budou méně stlačitelné. Výsledky stlačitelnosti kyperských vzorků potvrzují výše uvedenou teorii podle Ye et al. (2010). Vzorky CH-1 a CH-2 mají nejmenší poloměr (r [nm]) mikropórů, dále pak největší suchou hustotu a z hlediska vlhkosti mají hodnoty kolem 10 % a méně. Tyto vzorky mají nejmenší objemovou deformaci (tzn. jsou nejméně stlačitelné, cca 0,00035mm) při tlacích 1600 kPa (Obr. 17). Naopak vzorek CH-6 má největší poloměr mikropórů a hodnota vlhkosti (17,3 %) se pohybuje v blízkosti ideální hodnoty vlhkosti na stlačení (15 %) podle Ye et al. (2010), proto je tento vzorek nejstlačitelnější ze všech zkoumaných kyperských vzorků.

6.5. Propustnost

Jedním z nejdůležitějších kritérií, které musí splňovat bentonit v případě jeho použití v těsnící zóně hlubinného úložiště radioaktivního odpadu, je zabránění přítoku podzemní vody (Savage et al. 1999, Villar et al. 2006), což umožňuje zpomalit transport látek způsobujících korozi kontejneru i produktů této korozi. V případě zásypové zóny, která je obvykle umístěna v tunelech nad úložným prostorem kontejneru, by měl kromě jiného zabránit proudění podzemní vody a odnosu radionuklidů (Gunnarsson et al. 2004). Proto musí být známa hodnota hydraulické vodivosti (propustnosti - $\boldsymbol{\kappa}$**).** Podle Pusche (1994) nejsou známy konkrétní požadavky, které musí bentonity splňovat, aby byly vhodné jako zásypový materiál v hlubinných úložištích radioaktivního odpadu. Pro těsnící zónu by však hodnota propustnosti měla být menší než $1 \cdot 10^{-9}$ m/s (Pusch 1994). Hodnota propustnosti může být ovlivněna několika faktory jako např. množstvím minerálů ze skupiny smektitu. Se zvyšujícím se množstvím smektitu tato hodnota klesá (Přikryl et al. 2003). Dále pak množstvím vody, která je obsažena v bentonitech. Vyšší hodnoty vlhkosti negativně ovlivňují hodnoty hydraulické vodivosti (Ahn a Jo 2009). Významnou roli hraje také hlavní prvek, nacházející se v mezivrství přítomných smektitů. Na-bentonity mají nižší hodnoty propustnosti než Ca-bentonity vzhledem k menšímu poloměru Na^+ iontů (Ahn a Jo 2009). Dalším faktorem je tlak. Čím větší tlak působí na bentonity, tím menší je hodnota hydraulické vodivosti (Mishra et al. 2011).

Hodnoty propustnosti byly spočítány ze získaných dat stlačitelnosti. Podle výsledků uvedených v kapitole 5 a příloze 4 se hodnota propustnosti u většiny zkoumaných vzorků pohybuje v řádu 10^{-9} až 10^{-10} m/s při nižších tlacích odpovídajících přibližně 40 kPa. Při vyšších tlacích (cca 1280 kPa) se pak tyto hodnoty zmenší řádově na 10^{-11} až 10^{-12} m/s. Tyto výsledky potvrzují teorii Mishry et al. (2011), že při vyšších tlacích je hodnota $\boldsymbol{\kappa}$ menší. Výjimkou je však vzorek CH-1, který pří nižších tlacích dosahuje hodnot $\boldsymbol{\kappa}$ v řádu 10^{-11} m/s a při vyšších se tato hodnota pohybuje v řádu 10^{-12} m/s.

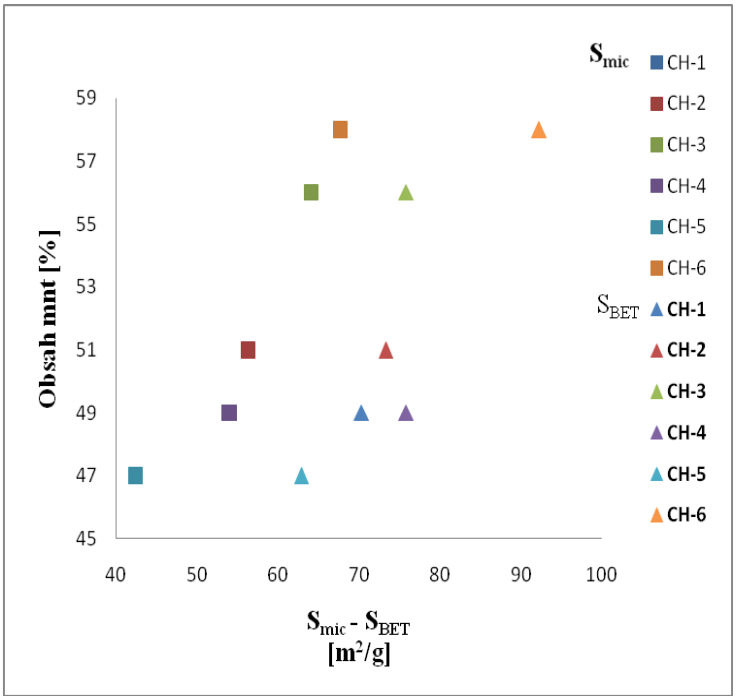
V porovnání s bentonity z Doupovských hor se podle Ryndové (2001) propustnost mletých bentonitů pohybuje v rozmezí od $2{,}9 \cdot 10^{-6}$ do $3{,}9 \cdot 10^{-9}$ m/s při tlacích cca 270 kPa. Při přibližně stejných tlacích dosahují kyperské bentonity hodnot v rozmezí od $2{,}01 \cdot 10^{-9}$ do $7{,}97 \cdot 10^{-11}$ m/s. Nižší hodnoty $\boldsymbol{\kappa}$ u kyperských bentonitů mohou být způsobeny větším obsahem Na_2O a menším množstvím zrnitostní frakce větší než 0,06 mm. Bentonit aktivovaný sodíkem by měl vykazovat nižší hodnoty $\boldsymbol{\kappa}$ (Ryndová 2001). Výsledky hydraulické vodivosti tento předpoklad potvrdily. Aktivované české bentonity mají hodnotu $\boldsymbol{\kappa}$

$1{,}9 \cdot 10^{-10}$ až $1{,}10 \cdot 10^{-11}$ m/s. U aktivovaného kyperského bentonitu se hodnoty propustnosti pohybují kolem $3{,}66 \cdot 10^{-11}$ m/s.

Lukschová (2004) stanovila hodnotu propustnosti pro sedimentární jíly bohaté smektity z ložiska Dnešice. Při konstantním tlaku (cca 60 kPa) se tato hodnota pohybuje kolem $2{,}2 \cdot 10^{-12}$. Při přibližně stejných tlacích mají kyperské bentonity tuto hodnotu větší. Největších hodnot při cca 60 kPa měl vzorek CH-4 ($2{,}98 \cdot 10^{-9}$ m/s). Rozdílné hodnoty mezi bentonity dnešickými a kyperskými jsou způsobeny převážně rozdílnou vlhkostí, která je u českých bentonitů až 5× větší, a také rozdílným obsahem smektitu.

6.6. Korelace vybraných vlastností studovaných vzorků

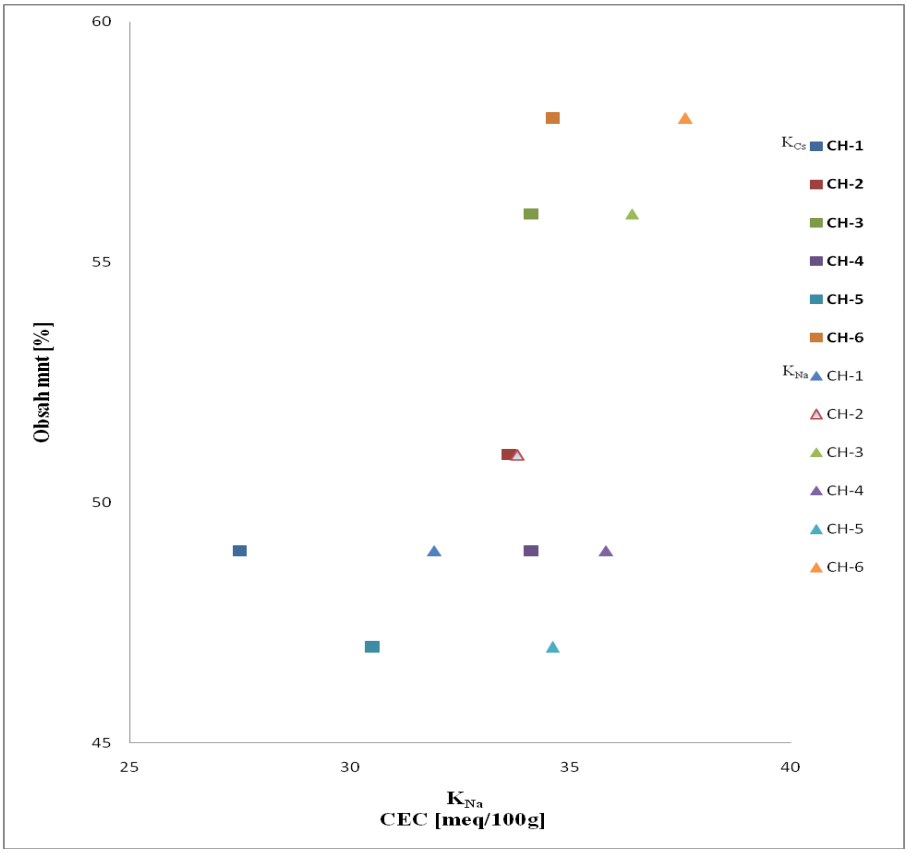
Některé z předchozích studovaných vlastností (např. měrný povrch, kationtová výměnná kapacita, konzistenční meze apod.) jsou významně ovlivněny přítomnými jílovými minerály, zejména obsahem montmorillonitu. Velmi dobrý korelační vztah byl zjištěn mezi obsahem montmorillonitu a měrným povrchem mikropórů (S_{mic}), tedy pórů s velikostí pod 2 nm (Obr. 19). V případě mesopórů a makropórů (hodnota S_{BET}) je tento vztah složitější, protože vykazuje nelineární charakter (Obr. 19), kdy poměrně malý nárůst obsahu montmorillonitu vede k velkým změnám ve velikosti měrného povrchu meso- a makroporů (S_{BET}). Výjimkou jsou vzorky CH-2 a CH-4. Přestože má vzorek CH-2 o cca 2 % vyšší obsah montmorillonitu, vykazuje nižší hodnoty měrného povrchu v oblasti mesopórů (S_{BET}). Tento jev je pravděpodobně způsoben vyšším obsahem kaolinitu a illitu v porovnání se vzorkem CH-4.



Obr. 19. Korelace mezi obsahem montmorillonitu a měrným povrchem studovaných kyperských bentonitů.

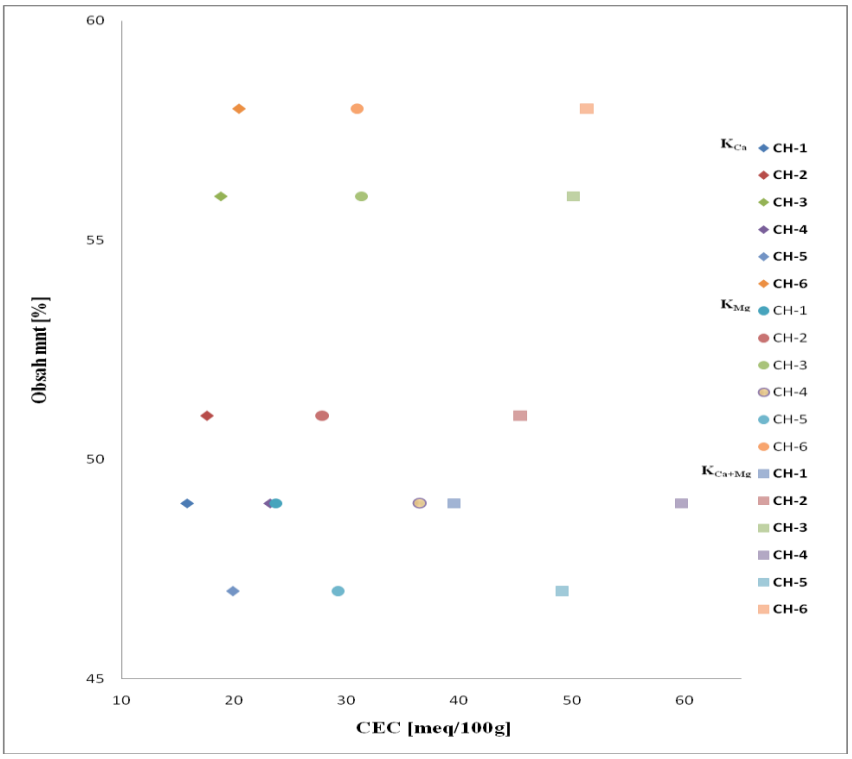
V případě iontově-výměnných vlastností bylo zjištěno, že pro jednomocné kationty (Cs^+ a Na^+) má tuto schopnost největší vzorek CH-6 (tj. vzorek s nejvyšším obsahem montmorillonitu) (Obr. 20). Dále pak následuje vzorek CH-3, který má druhý nejvyšší obsah montmorillonitu. U zbývajících vzorků není tento

vztah tak jednoznačný, což může být způsobeno faktem, že iontově výměnné schopnosti nejsou podmíněny pouze přítomností a množstvím smektitu, ale též zastoupením a typem hlavního prvku, který se nachází v jeho mezivrstevním prostoru.



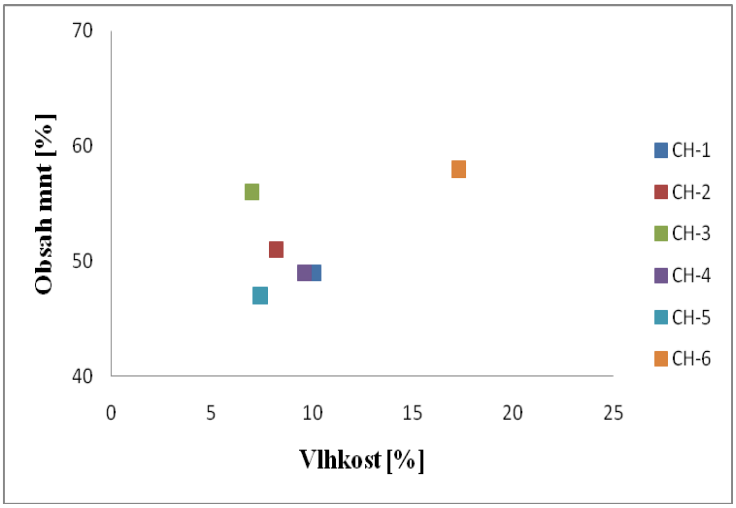
Obr. 20. Korelace mezi obsahem montmorillonitu a kationtově výměnnou kapacitou (CEC) jednomocných kationtů ve studovaných kyperských bentonitech.

U dvojmocných kationtů bylo dosaženo nejvyšších hodnot iontově výměnné kapacity u vzorku CH-4 a to i přes to, že obsah montmorillonitu je v něm poměrně nízký v porovnání s ostatními zkoumanými vzorky. Tento fakt může být mimo jiné způsoben přítomností Al-montmorillonitu, případně též vyšším obsahem klinoptilolitu.



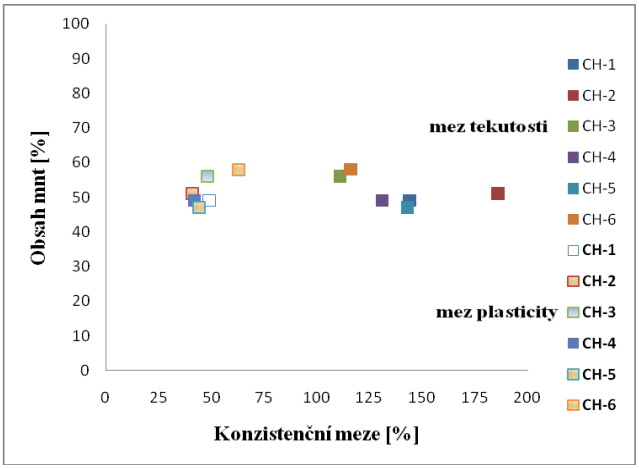
Obr. 21. Korelace mezi obsahem montmorillonitu a kationtově výměnnou kapacitou (CEC) dvojmocných kationtů ve studovaných kyperských bentonitech.

Při vyhodnocní závislosti mezi obsahem montmorillonitu a přirozené vlhkosti bylo zjištěno, že nejvyšší hodnota vlhkosti je u vzorku CH-6, tedy vzorku s nejvyšším obsahem smektitu (Obr. 22). Vzorky CH-1 a CH-4 přesto, že obsahují méně montmorillonitu než vzorky CH-2 a CH-3, mají vyšší podíl přirozené vlhkosti. To může být ovlivněno vyšším podílem kaolinitu a illitu, ale též klinoptilolitu ve vzorcích CH-1 a CH-4.



Obr. 22. Korelace mezi obsahem montmorillonitu a vlhkosti ve studovaných kyperských bentonitech.

V případě vztahu mezi obsahem montmorillonitu a konzistenčních mezí (mez tekutosti a mez plasticity) by mělo platit, že čím větší je obsah smektitu (montmorillonitu), tím větších hodnot by měly dosahovat meze, za nichž zemina přechází ze stavu plastického do stavu tekutého, a také by měla být vyšší hodnota minimální vlhkosti, při které je zemina plastická. Z experimentálních výsledků (Obr. 23) však vyplývá, že pro studované bentonity tento předpoklad neplatí. Vzorek CH-6 by měl mít nejvyšší meze tekutosti, zatímco vzorek CH-5 nejnižší, ale ze zkoumaných bentonitů nejvyšší meze tekutosti má vzorek CH-2 přesto, že obsahuje několik procent méně montmorillonitu než vzorek CH-6 a nejnižší je u vzorku CH-3.



Obr. 23. Korelace mezi obsahem montmorillonitu a konzistenčních mezí (mez tekutosti a mez plasticity) ve studovaných kyperských bentonitech.

Mez plasticity dosáhla, podle očekávaní, nejvyšších hodnot u vzorku CH-6. Dále pak následoval vzorek CH-1. O několik procent nižší měl tuto mez vzorek CH-4, i když má stejný obsah montmorillonitu jako vzorek CH-5. Nejmenší vlhkost, při které se bentonit choval jako plastický, byla zjištěna u vzorku CH-2. Tyto výsledky mohou být ovlivněny přítomnými doprovodnými minerálů (např. klinoptilolitem) nebo jílovými minerály typu illitu a kaolinitu a také přirozenou vlhkostí.

7. ZÁVĚR

Studovaná ložiska kyperských bentonitů jsou vázaná na autochtonní sedimentární zónu v těsné blízkosti ofiolitového komplexu Trodos. V oblasti Pafos na ložisku Phiti se společně s bentonity nachází vápenaté horniny (např. křídové sedimenty). Ložisko Statos, které má společnou SZ hranici s předchozím ložiskem, obsahuje kromě křídových sedimentů a jílů i masivní vrstevnatý vápenec. V Lemessosu ložisko Pendakomo obsahuje tři základní typy bentonitů. Tyto typy jsou rozdělené na základě jeho barvy a minerálních fází, které se v nich vyskytují.

Podle záznamu z práškové rentgenové difrakce neobsahují bentonity z Lemessosu na rozdíl od bentonitů z Pafosu karbonáty (kalcit). Procentuální zastoupení montmorillonitu, tedy hlavní užitková fáze, se v odebraných vzorcích pohybuje v rozmezí 47 - 58 %. Z jílových minerálů je dále přítomen kaolinit a illit. Mezi akcesorické minerály patří křemen a anortit. Z hlediska užitých vlastností (např. měrný povrch) má bezpochyby význam přítomnost minoritního klinoptilolitu.

Hlavními parametry pro použití jako nosiče pesticidů, dále jako přídavku do krmiv pro hospodářská zvířata a jako stelivo, jsou hodnoty kationtové výměnné kapacity a měrného povrchu. Získané hodnoty kationtové výměnné kapacity poukazují na vhodnost použití zkoumaných vzorků v těchto odvětví. Na-aktivovaný bentonit, tedy vzorek CH-1 má hodnoty kationtové výměnné kapacity nejvýraznější, proto by jej bylo možné použít kromě jiného i ve strojírenství. Nedořešenou otázkou zůstává, zda velikost mikropórů splňuje požadavky pro tato použití.

V dnešní době je uvažována možnost použití bentonitů v inženýrských bariérách v hlubinných úložištích radioaktivního odpadu, kde by měly zajistit dlouhodobé izolování kontejnerů s vyhořelým palivem. Inženýrská bariéra je tvořena jílovými materiály, které musí splňovat následující požadavky: vysoký obsah smektitů, vysokou hodnotu S_{BET} a S_{micro}, vysokou hodnotu kationtové výměnné kapacity, velkou schopnost nabobtnání a malé hodnoty propustnosti. Výsledky výše uvedených požadavků zkoumaných kyperských bentonitů kromě bobtnavosti a propustnosti jednoznačně potvrzují nevhodnost zkoumaného materiálu pro použití jako inženýrské bariéry. Z hlediska bobtnavosti jsou některé zkoumané vzorky (konkrétně vzorky CH-1 a CH-2) schopny dlouho nabobtnat a při tom mají malou objemovou deformaci, což vyhovuje kontejneru v případě transportu látek způsobujících korozi kontejneru i produktů této korozi. Některé zkoumané kyperské bentonity (konkrétně vzorky CH-1) s nízkou hydraulickou vodivostí jsou vhodnými kandidáty při použití jako inženýrská bariéra.

V porovnání kyperských bentonitů s jinými ložisky bentonitů ve Středomoří (zejména řeckými a španělskými) byly nejvýraznější rozdíly v obsahu minerálních fází, kde v řeckých bentonitech kromě jiného byla výrazná přítomnost K-živce, dokazující působení nižších teplot při vzniku těchto hornin a také vyšší schopnost sorbovat stopové prvky jako např. sodík. Dalším rozdílem je velikost mikropórů u španělských bentonitů, kde mikropóry jsou několikanásobně větší než u zkoumaných kyperských vzorků. V porovnání s českými bentonity byly nejvýraznější rozdíly u hodnot CEC a měrného povrchu, které byly několika násobně vyšší zejména u bentonitů z Doupovských hor.

LITERATURA

Abdioglu E., Arslan M., 2005. Mineralogy, geochemistry and genesis of bentonites of the Ordu area, NE Turkey. Clay Minerals 40(1): 131-151.

Ahn H.S., Jo, H.Y., 2009. Influence of exchangeable cations on hydraulic conductivity of compacted bentonite. Applied Clay Science 44(1-2): 144-150.

Alabarse F.G., Conceicao R.V., Balyaretti N.M., Schenato F., Xavier A.M., 2011. In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure. Applied Clay Science 51(1-2): 202-208.

Benito R., Garcia - Guinea J., Valle-Fuentes F.J., Recio P., 1998. Mineralogy, geochemistry and uses of the mordenite-bentonite ash-tuff beds of Los Escullos, Almería, Spain. Journal of Geochemical Exploration 62(1-3): 229-240.

Bradbury M.H., Baeyens B., 2002. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modelling. National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste. Paul Scherrer Institut, Villigen PSI. Technical Report (01- 08): 1-42.

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of American Chemical Society 60: 309-324.

Bulut G., Chimeddorj M., Esenli F., Çelik M.S., 2009. Production of desiccants from Turkish bentonites. Applied Clay Science 46(2): 141-147.

Caballero E., Jiménez de Cisneros C., Huertas F. J., Huertas F., Pozzouli A., Linares J., 2005. Bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: a mineralogical and geochemical overview. Clay Minerals 40(4): 463-480.

Caballero E., 2010. Stable oxygen and hydrogen isotopic composition of bentonites from Cabo de Gata (Almería, Spain). Chemie der Erde - Geochemistry 70(1): 69-76.

Constantinou G., Panagidis I., Xenofontos C., Afrodisis S., Michailidis P., 2002. The geology of Cyprus. Geologcal Survey Department, Cyprus, Memoir No. 8, 142 str. (Řecky).

ČSN 73 6850, Sypané přehradní hráze, 1977.

ČSN EN ISO 14668-1, Geotechnický průzkum a zkoušení - Pojmenování a zatřiďování zemin - část 1: Pojmenování a popis zemin, 2003.

ČSN CEN ISO/TS 17892-1, Laboratorní zkoušky zemin - Stanovení vlhkosti zemin, 2004.

ČSN CEN ISO/TS 17892-2, Laboratorní zkoušky zemin - Stanovení objemové hmotnosti jemnozrnných zemin, 2004.

ČSN CEN ISO/TS 17892-3, Laboratorní zkoušky zemin - Stanovení zdánlivé hustoty pevných částic zemin pomocí pyknometru, 2004.

ČSN CEN ISO/TS 17892-4, Laboratorní zkoušky zemin - Stanovení zrnitosti zemin, 2004.

ČSN CEN ISO/TS 17892-12, Laboratorní zkoušky zemin - Stanovení konzistenčních mezí, 2004.

Dilek Y., Thy P., Moores E.M., Ramsden T.W., 1990. Tectonic evolution of the Troodos ophiolite within the Tethyan Framework. Tectonics 9(4): 811-823.

Dilek Y., Newcomb S., 2003. Ophiolite concept and the evolution of geological thought. The Geological society of America, Special Paper 373, 504 str.

Dixon J.E.D., Robertson A., 1984. The geological evolution of the Eastern Mediterranean. Geological Society of London, Special Publications, Vol. 17, Blackwell Scientific Publications, 824 str.

Dubinin M.M., 1967. Adsorption in micropores. Journal of Colloid and Interface Science 23: 487.

Eisenhour D., Reisch F., 2006. Bentonite. In: Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. (eds.) Industrial Minerals and Rocks, Commodities, Markets, and Uses. 7. vydání, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, str. 357-371.

Elzea J.M., Murray H.H., 1990. Variation in mineralogical, chemical and physical properties of the Cretaceous clay Spur bentonite in Wyoming and Montana (USA), Applied Clay Science 5(3): 229-248.

Elzea J., Murray H.H., 1994. Bentonite. In: Carr D.D. (ed.) Industrial Minerals and Rocks. 6. vydání, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, str. 233-246.

EN ČSN 14688-2, Geotechnický průzkum a zkoušení - Pojmenování a zatřiďování zemin - Část 2: Zásady pro zatřiďování, 2005.

Franče J., 1984. Bentonity a montmorillonitové jíly. In: Kužvart M. (ed.) Ložiska nerudních surovin ČSR. Univerzita Karlova, Praha, str. 189-200.

Gass I.G., Mac Leod C.J., Murton B.J., Panayiotou A., Simonian K.O., Xenophontos C., 1994. The Geology of the Southern Troodos Transform fault zone. Geological Survey Department, Cyprus, Memoir No. 9, 218 str.

Gildersleeve B., 1946. Minerals and structural materials of East Tennessee. Report B, Tennessee Vallay authority regional products research division, 26 str.

Gostelow T.P., Loucaides G., 1986. Invastigation of a landslip in Moni formation, Pendakomo, Cyprus. Natural Environment Research Council, UK and Ministry of Agriculture and Natural Resources, Cyprus, 48 str.

Grauer R., 1986. Bentonite as a backfill material in the high-level waste repository: chemical aspects. NAGRA Technical Report 86-12E, Swiss Federal Institut for Reactor Research, Wurenlingen.

Grim R.E., Guven N., 1978. Bentonites – Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Developments in Sedimentology, 24, Amsterdam, the Netherlands. Elsevier, 256 str.

Gunnarsson D., Börgesson L., Keto P., Tolppanen P., Hansen J., 2004. Backfilling and Closure of the Deep Repository. Assessment of Backfill Concepts. Posiva Working Report 2003-77, Helsinky, Finland.

Christidis G., Dunham A.C., 1993. Compositional variation in smectites: part I. Alteration of intermediate volcanic rocks. A case study from Milos island, Greece. Clay Minerals 28: 255-273.

Christidis G., Markopoulos Th., 1995. Mechanisms of formation of kaolinite and halloysite in the bentonite deposits of Milos Island, Greece. Chemie der Erde (Geochemisty) 55: 315-329.

Christidis G., Scott P.W., Markopoulos T., 1995. Origin of the bentonite deposits of eastern Milos Aegean, Greece: Geological, mineralogical and geochemical evidence. Clays and Clay Minerals 43(1): 63-77.

Christidis G., Scott P.W., 1997. The origin and control of colour of white bentonites from the Aegean islands of Milos and Kimolos, Greece. Mineralium Deposita 32(3): 271-279.

Christidis G., Scott P.W., Dunham A.C., 1997. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. Applied Clay Science 12(4): 329-347.

Christidis G., 1998. Physical and chemical properites of some bentonites deposits of Kimolos Island, Greece. Applied Clay Science 13(2): 79-98.

Kamei G., Mitsui M. S., Futakuchi K., Hashimoto S., Sakuramoto Y., 2005. Kinetics of long-term illitization of montmorillonite: a natural analogue of thermal alteration of bentonite in the radioactive waste disposal system. The Journal of Physics and Chemistry of Solids 66(2-4): 612-614.

Kaufhold S., Dohrmann R., Klinkenberg M., Siegesmund S., Ufer K., 2010. N_2-BET specific surface area of bentonites. Journal of Colloid and Interface Science 349(1): 275-282.

Kendall T., 1996. Bentonite-major market review. In: Kendall T. (ed.) Industrial clays. 2. vydání, Industrial Minerals, London, str. 7-17.

Komine H., 2004. Simplified evaluation for swelling characteristics of bentonites. Engineering Geology 71(3-4): 265-279.

Křelina B., 1992. Bentonity. In: Kužvart M. (ed.) Ložiska nerudních surovin ČR II. Univerzita Karlova, Nakladatelství a vydavatelství JP, Praha, str. 171-181.

Lagroix F., Borradaile J.G., 1999. Tectonics of the circum-Troodos sedimentary cover of Cyprus from rock magnetic and structural observations. Journal of Structural Geology 22(4): 453-469.

Lukschová Š., 2004. Vybrané vlastnosti montmorillonitických jílů z ložiska Dnešnice z pohledu využití pro inženýrské bariéry hlubinného úložiště radioaktivního odpadu. MS diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, přírodovědecká fakulta, Universita Karlova v Praze, Praha, 69 str.

McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G., 2001. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. Pure and Applied Chemistry 73(2): 381-394.

McNaught A.D., Wilkinson A., 1997. IUPAC Compendium of Chemical Terminology, second ed. Blackwell Science, Cambridge.

Medek J., 1977. Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm. Fuel 56(2): 131-133.

Mishra A.K., Ohtsubo M., Li L., Higashi T., 2011. Controlling factors of the swelling of various bentonites and their correlations with the hydraulic conductivity of soil-bentonite mixtures. Applied Clay Science 52(1-2): 78-84.

Moores E.M., Robinson P.T., Malpas J., Xenophontos C. 1984. Model for the origin of the Troodos massiv, Cyprus and other mideast ophiolites. Geology 12(8): 500-503.

Northmore K.J., Charalambous M., Hobbs P.R.N., Petridis G., 1986. Engineering geology of the Kannaviou, ‘melange’ and Mamonia complex formations-Phiti/Statos area, SW Cyprus. BGS Report No. EGARP-KW/86/4, GSD Report No. G/EG/15/86, Republic of Cyprus, Nicosia, 205 str.

Pantazis Th.M., 1967. The geology and mineral resources of the Pharmakas-Kalavasos area. Geological Survey Department, Memoir No. 8, Republic of Cyprus, Nicosia, 190 str.

Pelayo M., García-Romero E., Labajo M.A., Pérez del Villar L., 2011. Occurrence of Fe-Mg-rich smectites and corrensite in the Morrón de Mateo deposit (Cabo de Gata region, Spain): A natural analogue of the bentonite barrier in a radwaste repository. Applied Geochemistry 26(7): 1153-1168.

Petránek J., 1963. Usazené horniny, jejich složení, vznik a ložiska. Vydavatelství Československá akademie věd, Praha, 717 str.

Petroš V., 2002. Vlastnosti hornin a horského masivu. Vydavatelství Vysoká škola Báňska - Technická Univerzita Ostrava, Hornicko - Geologická Fakulta, Institut Hornického inženýrství a bezpečnosti, 67 str.

Pickering S.M., Murray H.H., 1994. Kaolin. In: Carr D.D. (ed.) Industrial Minerals and Rocks. 6. vydání, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, str. 255-277.

Pickering S.M., Heivilin F.G., 2006. Fuller's Earth. In: Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. (eds.) Industrial Minerals and Rocks, Commodities, Markets, and Uses. 7. vydání, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, str. 373-381.

Plötze M., Kahr G., Dohrmann R., Weber H., 2007. Hydro-mechanical, geochemical and mineralogical characteristic of the bentonite buffer in a heater experiment: The HE-B project at the Mont Terri Rock Laboratory. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C 32: 730-740.

Přikryl R., Ryndová T., Boháč J., Weishauptová Z., 2003. Microstructures and physical properties of ''backfill'' clays: comparison of residual and sedimentary montmorillonite clays. Applied Clay Science 23(1-4): 149-156.

Přikryl R., Hanus R., Kolaříková I., Vejsada J., 2004. Verification of substitution of bentonites by montmorillonitic clays: structural, chemical, geochemical, and mineralogical parameters. Nepublikovaná výzkumná zpráva pro Správu úložišť radioaktivního odpadu, Universita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Praha, 92 str.

Přikryl R., Weishauptová Z., 2010. Hierarchical porosity of bentonite-based buffer and its modification due to increased temperature and hydration. Applied Clay science 47(1-2): 163-170.

Pusch R., 1994. Waste disposal in rock. Developments in Geotechnical Engineering 76, Elsevier, Amsterdam, 490 str.

Robinson P.T., Malpas J., Xenophontos C., 2003. The Troodos Massif of Cyprus: Its role in the evolution of the ophiolite concept. Geological Society of America, Special Publications, 373: 295-307.

Rowe R.K., Quigley R.M., Booker J.R., 2004. Clayey barrier systems for waste disposal facilities. Spon Press, Oxon, 390 str.

Russell A., 1991. India – A Treasure Trove of Minerals. Lifting the Lid on Exports. Industrial Minerals 287: 17-33.

Ryndová T., 2001. Materiálová charakteristika a fyzkální vlastnost výplňových jílů v úložišti radioaktivního dopadu. MS diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, přírodovědecká fakulta, Universita Karlova v Praze, Praha, 50 str.

Savage D., Lind A., Arthur R.C., 1999. Review of the properties and uses of bentonite as a buffer and backfill material. SKI Report 99:9, 66 str.

Sengör A.M.C., Yilmz Y., 1981. Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach. Tectonophysics 75(3-4): 181-241.

Spray J.G., Bebien J., Rex D.C., Roddick J.C., 1984. Age constraints on the igneous and metamorfic evolution of the Helleni-Dinaric ophiolites. In: Dixon J.E., Robertson A.H.F (eds.) The geologial evolution of the eastern Mediterranean. Geological Society of London, Special Publications, Vol. 17, Blackwell Scientific Publications, str. 619-627.

Sudo T., Shimoda S., 1978. Clays and Clay Minerals of Japan. Developments in Sedimentology No. 26, Elsevier 326 str.

Tanaka Y., Nakamura K., 2005. Effect of seawater and high-temperature history on swelling characteristics of bentonite. Proceedings of Japan Society of Civil Engineers 806: 93-111.

Thorson A.T., 1996. Aerial surveying of Wyoming betonite. Applied Clay Science 11(5-6): 329-335.

Vasková I., Fecko D., Malik J., Futáš P., 2010. Physical and chemical clay binder characteristics from various locality and their influence on some technological properties of bentonite moulding mixtures. Archives of Foundry Engineering 10(1): 211-216.

Villar M.V., Pérez del Villar L., Martín P.L., Pelayo M., Fernández A. M., Garralón A., Cuevas J., Leguey S., Caballero E., Huertas F.J., Jiménez de Cisneros C., Linares J., Reyes E., Delgato A., Fernández-Solero J.M., Astudillo J., 2006. The study of Spanish clays for their use as sealing materials in nuclear waste repositories: 20 years of progress. Journal of Iberian Geology 32(1): 15-36.

Virta R.L., 2011. Clays. In: Mineral commodity summaries 2011, U.S. Geological Survey, str. 44-45.

Weiss Z., Kužvart M., 2005. Jílové minerály, jejich nanostruktura a využiti. Nakladatelství Karolinum, Praha. 281 str.

Xu Y.F., Matsuoka H., Sun D.A., 2003. Swelling characteristics of fractal-textured bentonite and its mixtures. Applied Clay Science 22(4): 197-209.

Yang R.T., 2003. Adsorbents: Fundamentals and applications. Jonh Wiley & Sons, Hoboken (NJ), 410 str.

Ye W.M., Chen Y.G., Chen B., Wang Q., Wang J., 2010. Advances on the knowledge of the buffer/backfill properties of heavily-compacted GMZ bentonite. Engineering Geology 116(1-2): 12-20.