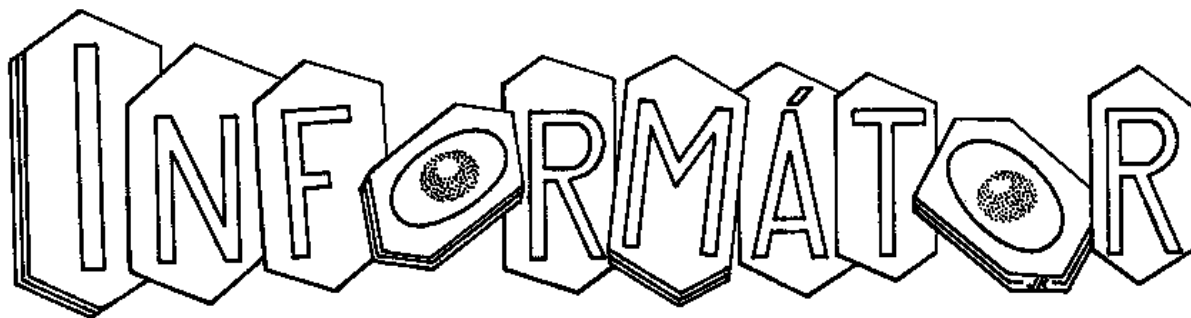




ČESKÁ SPOLEČNOST PRO VÝZKUM A VYUŽITÍ JÍLŮ

Česká společnost pro výzkum a využití jílu (ČSVVJ), ustavená v roce 1998, sdružuje zájemce a stimuluje teoretický i aplikovaný výzkum, vzdělávání a mezinárodní styky v oblasti argilologie. ČSVVJ je pokračováním "Československé národní jílové skupiny", která byla založena v Československu v roce 1963.

Číslo 71

Listopad 2022

SLOVO EDITORA

Vážení přátelé,
konečně se k Vám dostává snad „regulérní“ číslo našeho časopisu, které obsahuje tradiční rubriky, tak jak je znáte. Je opět bohaté a rozmanité svými informacemi ze života z oblasti argilologie. Mohlo by se tak zdát, že pro jílovou vědu nastávají po určité době lepší časy. Proběhly již některé konference (info viz níže) a semináře, v červnu i ten náš. Musíme si však přiznat, že opak je pravdou. Pozvánka na podzimní seminář se nesetkala s kladnou odezvou a seminář musel být zrušen. Aktivita členů je minimální, činnost zajišťuje jen úzký stálý okruh členů. Čeká nás jeden z velkých úkolů, a to organizace Středoevropské jílové konference. Poslední jsme pořádali v roce 2012 v Průhonicích, další měla být v České republice v roce 2022, ale pandemie covidu vše posunula. Na konferenci v Polsku jsme oznámili pořádání konference v roce 2024 pravděpodobně v Plzni. Vyzýváme proto všechny členy k vyšší aktivitě a pomoci při organizaci různých akcí (konference, semináře apod.).

Uzávěrka jarního čísla je 15. 4. 2023.

Všechna dosud vyšlá čísla a další informace jsou na webových stránkách Společnosti na adrese: **www.czechclaygroup.cz**

Závěrem přeji všem čtenářům hezké a klidné vánoce v kruhu svých nejbližších a mnoho štěstí, zdraví, pohody v roce 2023, a to jak doma, tak v zaměstnání.

Martin Štastný, editor
Rozvojová 269, 165 00 Praha 6
tel.: 233087233
e-mail: stastny@gli.cas.cz, stastny.cm@seznam.cz

JARNÍ SEMINÁŘ

Ve středu dne 8. 6. 2022 v 10,00 hod. pořádala MFF UK Praha ve spolupráci s Českou společností pro výzkum a využití jílu jarní seminář. Zde přinášíme redukovanou podobu všech přednesených příspěvků.

OCHRANA BETONU ALKALICKOU AKTIVACÍ ORGANICKÝMI A ANORGANICKÝMI LÁTKAMI

Pavel Hájek^{*1)}, Martin Vavro²⁾, Leona Vavro²⁾,
David Koloušek³⁾

¹⁾ *Techfloor s.r.o. Opava-Jaktař*

²⁾ *ÚGN AV ČR v.v.i. Ostrava*

³⁾ *VŠCHT Praha*

Abstrakt

V dnešní moderní době, kdy se betonové konstrukce využívají takřka ve všech pracovních činnostech lidské práce, je třeba tyto plochy nějakým způsobem chránit a zabránit tak jejich rychlému opotřebení respektive jejich korozi. Pro technologické úpravy se používají různé organické a anorganické látky, kterými se zušlechťuje povrch betonové konstrukce (průmyslové podlahy). Tím se vylepšují fyzikálně chemické vlastnosti příslušného betonu. Předkládaná práce poukazuje na některé metodiky využívané v praxi.

Klíčová slova

Betonová konstrukce, průmyslové podlahy, koroze, organické látky, anorganické látky, alkalická aktivace.

Úvod

Betonovou ochranu můžeme rozdělit do několika skupin technologického použití. Za prvé jsou to ochrany do tzv. živého materiálu. Tady se využívá reakce čerstvého betonu s látkami, které zabraňují rychlému vyschnutí povrchu a tím zabrání

popraskání povrchu. Sem patří např. voda, dotvrzující směsi, vsypové technologie.

Další způsob ochrany je tzv. po uschnutí. Zde se aplikují na betonové povrchy různé cementové potěry, broušené a leštěné povrchy s konzervačními potěry na bázi akrylátových a polyuretanových pryskyřic.

V poslední řadě se jedná o konečnou povrchovou úpravu. Ta se vytváří pomocí konzervačních potěrů a krycích ochranných vícesložkových nátěrů (polyuretanů, epoxidů, akrylátů).

Technicky ochranu zabezpečují tyto normy: 305/2011 CPR a 163/2002 – Stavební výrobky na trh, ČSN 744505 - Podlahové systémy, EN 13813 - Potěrové materiály a podlahové potěry a EN 1504 - 2-Systémy pro ochranu povrchu betonu.

Ochrana přímá do živého

- Jak již bylo zmíněno, jedná se hlavně o zabránění rychlého vyschnutí. Nejjednodušší opatření je použití vody a krycí fólie. Další metodou je tzv. hrázkování povrchu betonové plochy. Dále se využívají nafténické prostředky, akrylátové prostředky tvořící slabé vrstvy s typickou patinou, kdy se po vyschnutí povrchu vrstva postupně odloupne. Zde se tedy využívá alkalické reakce čerstvého betonu s ochrannými látkami.
- Další možností přímé ochrany betonu jsou vsypy (cement + ostřiva). Vsyp se aplikuje do nezaschlého betonového povrchu, čímž se po vyschnutí povrch konstrukce zušlechťuje. Vsypy se rozdělují podle použitého ostřiva do tříd tvrdosti (F1, F2, F3). Ostřiva mohou být různé druhy skla, křemen, křemenný písek, strusky, vysokopevní strusky, popely, čediče, korundy, tvrzené oceli až nejtvrdší karbidy. Zušlechťené vlastnosti charakterizují kromě pevnostních zkoušek (v tlaku a tahu za ohybu MPa), hlavně testy abrazivnosti a obrusnosti.

Pro úplnost si představíme jeden ze zkoumaných vsypových materiálů, který obsahoval experimentálně až 17 % strusky ATEMIT v cementu třídy 42,5. Následně byl dotvořen ochranným tvrdícím potěrem systému vodní sklo – akrylát.

Struska ATEMIT (17 %) v cementu třídy 42,5.

Abrazivnost: **13,89** mgxm⁻¹/bez strusky.

Obrusnost: **555,04** mgxm⁻¹/bez strusky.

Abrazivnost: **1,31** mgxm⁻¹/se struskou a ochranným potěrem (vodní sklo+akrylát).

Obrusnost: **7,29** mgxm⁻¹/se struskou a ochranným potěrem (vodní sklo+akrylát).

Parametry: pevnost v tahu za ohybu: **12MPa**, pevnost v tlaku **50 MPa**.

Celý experiment je charakterizován na **obr. č. 1**.



Obr. 1. Vsyp se struskou ATEMIT (1) a úpravou dotvrzovacího potěru systému vodní sklo (2). Foto P. Hájek.

Ochrana po uschnutí

Pro tuto ochranu můžeme v podstatě vydělit dvě skupiny materiálů, které využívají alkalické aktivace mezi podkladem a jednotlivými složkami systému, a to:

- Cementové akrylátové potěry, které zvyšují mechanické vlastnosti betonu. RTG difrakční analýzou byla zjištěna v základní používané modifikaci přítomnost minerálů hatruritu, portlanditu a křemene.
- Potěry akrylátové, kombinované vodní sklo-akrylát, které mají za úkol dotvrzení povrchu a tím i další zvýšení mechanických i chemických vlastností.

Můžeme tak připravit systémy s dosaženou pevností v tlaku až **70 MPa** a **19 MPa** pevnosti v tahu za ohybu.

Charakteristickým znakem při sledování složitých potěrů aktivovaných vodním sklem je, že mají v RTG záření amorfni charakter. Právě zmíněný charakter poukazuje na systém skelné povahy, který je možno ještě v následné úpravě leštit. Takovýto systém charakterizuje **obr.2**.



Obr. 2. Ochranný tvrdící potěr vodní sklo – akrylát (1), vodní sklo litné (2) na systému cement-akrylát detail (3). Foto P. Hájek.

Konečná povrchová úprava

Tato úprava využívá především vícesložkových nátěrových systémů, a to:

- Epoxidy (dvousložkové až třísložkové systémy) - penetrace, primery, barvy.
- Polyuretany (dvousložkové až třísložkové systémy) - penetrace, primery, barvy.

Jsou odolné vůči vodě (lotosový efekt). Reagují s tvrdidlem za vzniku trojrozměrných struktur. Vytvrzování probíhá pomocí polyamidů, polyfenolů, polysulfidů, polykyselin atd. Důležitým parametrem je pak stupeň konverze, který charakterizuje dokonalost zreagování vícevazbových jednotek v systému. Reologie a odolnost proti vodě u polyuretanů je korigována zeolitem X v ricinovém oleji. Jestliže je vytvrzení nedokonalé, tak systémy špatně tuhnou a mají mnoho kazů. Proto je při aplikaci třeba dokonalého míchání jednotlivých komponent. Příklady těchto systémů jsou na **obr. 3**.



Obr. 3. Ochranný nátěr polyuretan (1), epoxid (2), epoxid na vsypu (3). Foto P. Hájek.

Závěr

Ochrana betonu představuje v dnešní době jeden ze základních předpokladů k ochraně betonových konstrukcí potažmo průmyslových podlah. Podle jednotlivých zmíněných kombinací, které jsme si uvedli lze docílit velice účinného aktivního povrchu, a tak prodloužit životnost díla.

Poděkování

Děkuji všem uvedeným spolupracovníkům, kteří se podíleli na expertizách a charakterizacích chemicko – fyzikálních vlastností zmíněných materiálů.

Literatura

ČSN 744505 - Podlahové systémy

EN 13813-2002: Potěrové materiály a podlahové systémy

ČSN 13892-2003: Zkušební metody potěrových materiálů

Katalog výrobků firmy Techfloor s.r.o. Otice 25 s.

Svoboda Pavel, Doležal Josef (2007): Průmyslové podlahy a podlahy v objektech pozemních

staveb, JAGA Group s.r.o. Bratislava 2007, 200 s.

Hájek P., Koloušek D., Šťastný M., Pticeň F. (2017): Možnosti úpravy povrchů cementovo-akrylátového podlahového systému ACRILE 100. (Abstrakt), Kniha abstraktů, 20. jílová konference v České republice a zeolitový seminář (ed. Šťastný M.), VŠCHT.

ON SEARCH OF THE CLAY-HERBICIDE INTERACTION

Daniel Moreno-Rodríguez¹⁾

¹⁾ *Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Science, Dúbravská cesta 9, 84536 Bratislava, Slovakia*

Many concerns come from the exploitation of resources, including soils and water. The use of herbicides is necessary in some cases to maintain the production of plenty of crops. However, not all applied herbicides are bioactive, remaining attached to the soils or migrating to other crops or groundwater.

For example, two common herbicides are: atrazine (A), an s-triazine, which is moderately hydrophobic (Jablonowski et al., 2021), and diuron (D), which belongs to the phenylurea group, and is relatively hydrophilic (Giacomazzi, Cochet, 2004). Unfortunately, both have been widely used and presented harmful effects on animals, e.g., endocrine disruptors, and the environment, e.g., in coral reefs.

Clays are suitable adsorbent agents in contaminant remediation due to their non-polluting and inert character. Besides, they are readily available and inexpensive. Clay minerals are defined as phyllosilicate minerals. According to the structure, clays are based on tetrahedral (T) and octahedral (O) sheets, which may form either TO layer or TOT layer, linked by sharing the apical oxygen. The possible T and O sheets combinations will generate the main groups of clay minerals (Bergaya, Lagaly, 2013).

The kaolin group minerals are based on TO layer structures. In particular, the halloysite (Hal), a dioctahedral structure, can adopt a tubular morphology with an outer surface (the T sheet) and an inner surface (the O sheet) containing hydroxyl (OH) groups (Bergaya, Lagaly, 2013).

On the other hand, the smectites, like beidellite (Bd) and montmorillonite (Mt), have dioctahedral TOT layer structures. The presence of isomorphous substitutions generates a negative charge in the structure (typically Al^{3+} by Mg^{2+} in the O sheet of the Mt and Si^{4+} by Al^{3+} in T sheets of the Bd) that is compensated by exchangeable cation in the interlayer space, e.g., Na cations (Bergaya, Lagaly, 2013). Moreover, the modified clays can enhance their properties, e.g., improving the adsorption capacity for hydrophobic compounds in soils and wastewater. Thus, one of the most popular ways to modify smectites is by means of a cationic exchange reaction. For instance, a hydrated Na cation can be replaced by a tetramethylphosphonium (TMP) cation in a Bd's

interlayer space, which helps improve the adsorption capacity of hydrophobic molecules. The interactions and arrangement of the surfactant will depend on the clay charge and the alkyl chain length (De Paiva et al., 2008).

From a theoretical approach, two main methods have been used to study clay minerals (Kubicki, 2016): molecular mechanics or force fields (FF) methods and density functional theory (DFT). The simulations help obtain valuable information about the interactions and stability of the systems, e.g., herbicides-clay complexes (Moreno-Rodríguez et al., 2021; Moreno-Rodríguez et al., 2022), which are essential for pollutant remediation and degradation of contaminated water or soils. Thereby providing useful information that, combined with experimental data, shows a broad system landscape.

The following examples may serve as a glance at the topic.

Herbicides and smectites

The periodic structural models were built to study the interactions between the smectite surfaces and the herbicide. The smectites, Bd and Mt, unmodified and modified with TMP cation, were intercalated by the herbicide, atrazine and diuron

and then calculated at the density functional theory (DFT-D3) level (more details in Moreno-Rodríguez et al., 2021; Moreno-Rodríguez et al., 2022).

After the optimisation, the structures have shown that Na cations were localised nearby the T substitutions in Bd (Moreno-Rodríguez et al., 2021) and O substitutions in Mt (Moreno-Rodríguez et al., 2022) forming a monolayer in the interlayer space.

In the case of the atrazine molecule, the arrangement was planar, with a slight bending of the Cl in the A-Bd model (Fig. 1) (Moreno-Rodríguez et al., 2021). Likewise, the diuron molecule presented a planar arrangement, except in the D-Bd model, where the Cl atoms pointed toward the basal oxygen atoms of the smectites (O_b) (Moreno-Rodríguez et al., 2022). In both cases, the interactions were mainly weak hydrogen bonds (H-bonds), i.e. in the range of 2.0 - 3.0 Å. On the other hand, the water molecules interacted with each other and the O_b , creating moderate to strong H-bonds. Both atrazine and diuron formed weak H-bonds with the O_b , which were stronger (shorter) in the modified A-TMP-Bd and D-TMP-Bd, and the TMP cation formed stronger weak H-bonds than the atrazine and diuron molecules (Moreno-Rodríguez et al., 2021; Moreno-Rodríguez et al., 2022).

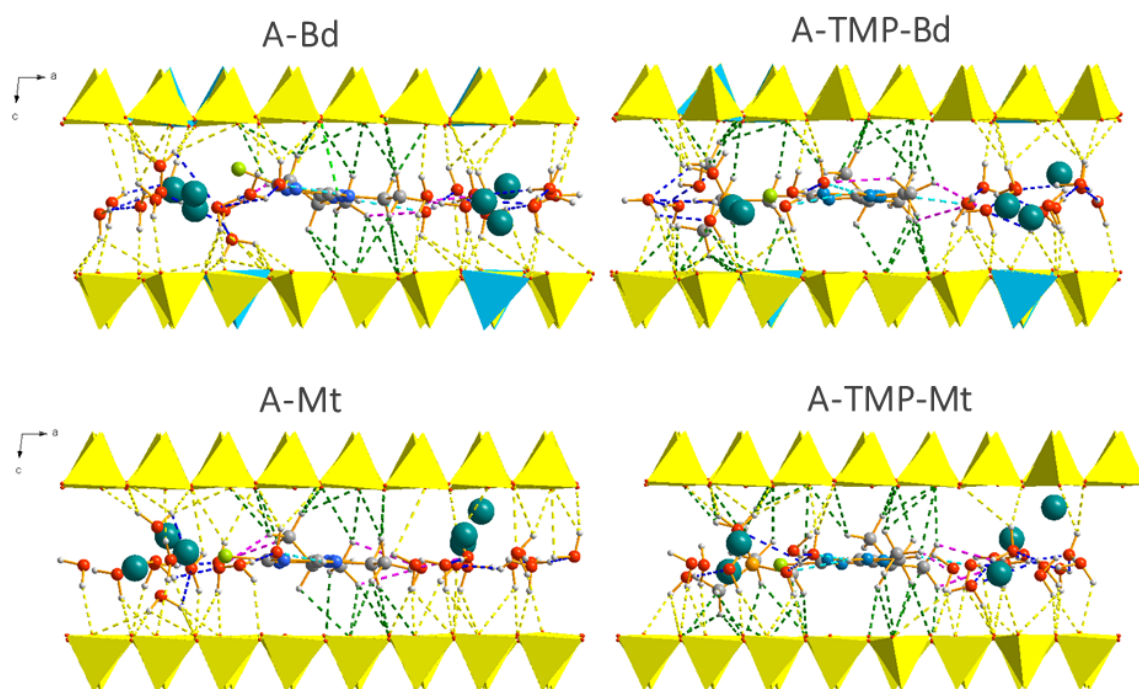


Fig. 1. The optimised structure of A-Bd, A-Mt, A-TMP-Bd and A-TMP-Mt models. The hydrogen bonds in the models are as follow: green ($C-H \cdots O_b$), magenta ($C-H \cdots O_w$), yellow ($O_w-H \cdots O_b$), blue ($O_w-H \cdots O_w$), cyan ($N-H \cdots O_w$) and red ($N-H \cdots O_b$); b-view. Only tetrahedral sheets were illustrated for better viewing of the H-bonds (Moreno-Rodríguez et al., 2021).

Furthermore, the calculated and experimental d_{001} values showed good agreement and similar trends. The intercalation energies were calculated as a measure of structural stability. The Bd complexes have higher structural stability than Mt (e.g., $-68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for A-Bd, and $-48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for A-Mt), as well as TMP improves the stability in both smectites (e.g., $-119 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for D-Bd, and -259

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for D-TMP-Bd), in agreement with the number of H-bonds and their strength (Moreno-Rodríguez et al., 2021; Moreno-Rodríguez et al., 2022).

The vibrational density of states (VDOS) was calculated by *ab initio* molecular dynamics (AIMD) to distinguish the different contributions and overlapped bands in the atrazine-smectites

complexes. In detail, the atrazine C–H band showed stronger interactions in the Bd than in Mt structures, displaying sharper bands, as well as the stretching vibration energies were higher in the modified clays with TMP cation, e.g., 3108 cm⁻¹ for A-TMP-Bd and

3102 cm⁻¹ A-TMP-Mt (ν C–H in Fig. 2), which was in agreement with the strength of the interactions (Moreno-Rodríguez et al., 2021).

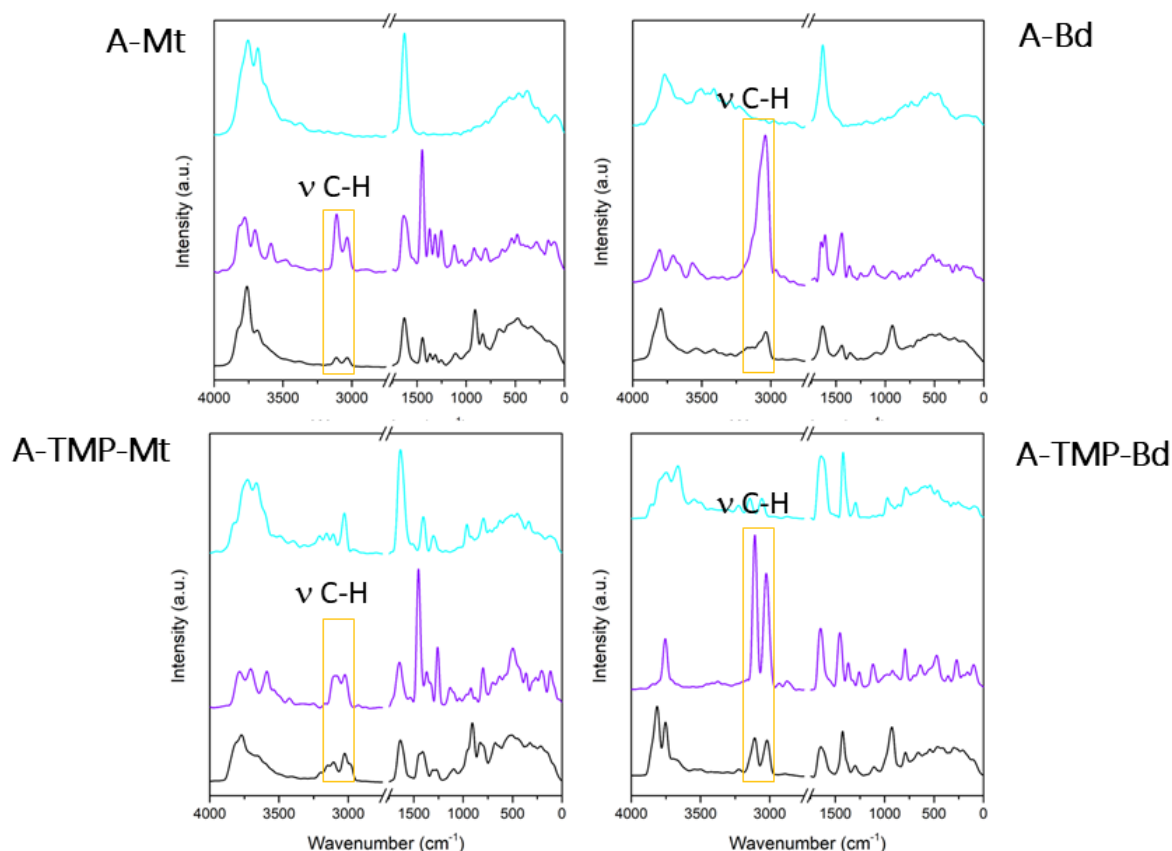


Fig. 2. The calculated total VDOS (black) of A-Mt, A-Bd, A-TMP-Mt and A-TMP-Bd, the calculated VDOS of the atrazine molecule (violet) and the calculated VDOS of water molecules in the interlayer (cyan) (Moreno-Rodríguez et al., 2021).

In order to understand in more detail the interactions between diuron and the smectites, the partial charges and bond order (BO) were calculated using the DDEC6 method. Further, the electron localisation function (ELF) showed that the electron density in Bd is spreader due to the T substitutions (holes were smaller), making the Bd basal surface more available to interact with the surfactants (Fig. 3a). Similarly, in modified clays, TMP cation provoked the same effect, displacing the electron density from the interacting O_b to their surroundings [7]. In addition, the O_b's Bd partial charges seemed more homogeneous than in Mt, having a higher negative charge average (Fig. 3b). This higher electron density was localised near the T substitutions. Otherwise, the average was lower in the O_b interacting with diuron, being higher in D-TMP-Bd (Moreno-Rodríguez et al., 2022).

This could be caused by the preference of the cationic species (Na and TMP cations) to interact with the highest-negative-charged O_b.

Finally, the isolated diuron partial charges were calculated to observe the changes in the electron density when interacting with O_b (Fig. 3c). Generally, the H-bonds with larger linearity (angles

among the 120-160°) tended to have well-defined dipoles and higher BOs H–O_b getting stronger H-bonds. Thus, the interactions among the diuron molecule and O_b were classified in a gradient of electrostatic-dispersion contributions, where the more dispersive ones (van der Waals) were found in the chloro-phenyl fragment and the more electrostatic (H-bonding) in the methyl groups of diuron molecule (Fig. 3c and d) (Moreno-Rodríguez et al., 2022).

Herbicides and halloysite

Force field methods were applied for the geometry optimisation and molecular dynamics using the COMPASS force field (Sun, 1998) on the atrazine-halloysite and diuron-halloysite models. Different herbicide loading ratios on the inner and outer parts of the halloysite structure were selected to find the preferable adsorption surface (Gianni et al., 2022).

The optimised models revealed that the total energies of the systems decreased as the herbicide molecules, atrazine and diuron, increased on the inner surface of the halloysite structure (and on the

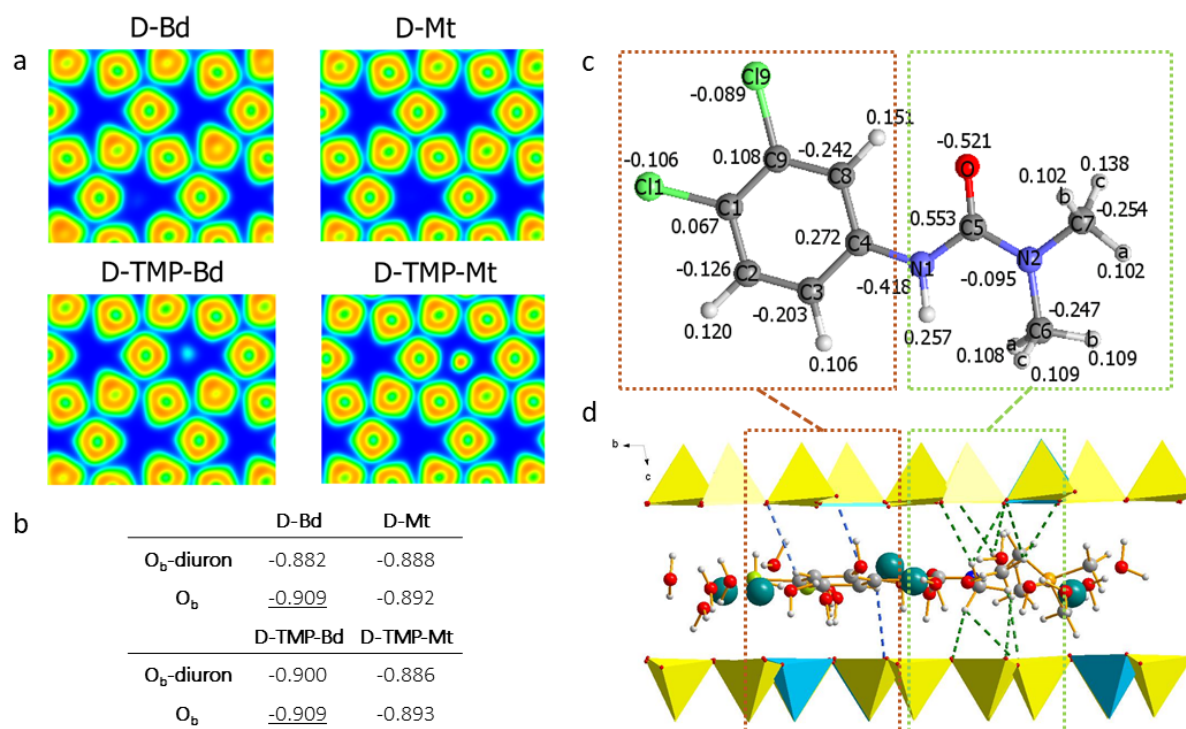


Fig. 3. **a)** ELF detail of the TMP cation interacting with O_b surface in the D-TMP-Bd and D-TMP-Mt in comparison with the D-Bd, D-Mt, (c-view); the highest electron density (red) and the lowest electron density (blue) (Moreno-Rodríguez et al., 2022), **b)** table with the basal oxygens' charges average (|e|) participating in the O_b...diuron H-bonds and in the basal surface (O_b) [7], **c)** DDEC6 partial charges in the isolated diuron molecule (Moreno-Rodríguez et al., 2022). **d)** optimised D-TMP-Bd structure (Moreno-Rodríguez et al., 2022).

outer surface decreased), which showed the preference of both herbicides to interact with the inner surface. Besides, the van der Waals (vdW) energies increased with more molecules on the inner surface, in agreement with a higher number of interactions (Gianni et al., 2022).

Furthermore, more perpendicular position of the herbicide molecules, regarding the halloysite surface, was significantly influenced by the concentration of herbicide molecules and subsequently by the different interactions among them (Fig. 4), e.g., repulsive interactions, dispersive (π - π interactions) and H-bonding. However, the planar arrangement of the herbicides molecule was preferable but always limited by the concentration (lower mutual interactions) and free space on the surface of the halloysite (Gianni et al., 2022).

When higher concentrations of herbicide molecules were tested on the inner part of the halloysite, the interaction between the halloysite structure and the herbicides was not enhanced, e.g., the D-Hal model with 32 diuron on the inner surface of the halloysite had binding energy of -130 ± 3 kJ·mol⁻¹ and the models with 37 diuron molecules had similar binding energy of -127 ± 5 kJ·mol⁻¹ (Gianni et al., 2022).

The halloysite presented stronger interactions with both herbicides, especially with diuron (e.g., binding energies per atrazine and diuron molecules were -115 ± 2 and -130 ± 3 kJ·mol⁻¹, respectively) than on the outer surface. In addition, the most of

the H-bonds formed in A-Hal and D-Hal models were in the range of the weak H-bonds (Fig. 5) (Gianni et al., 2022).

Conclusions

Computational simulations using the DFT and FF methods were a useful tools to study the interactions between the herbicides, atrazine and diuron, and the clays beidellite, montmorillonite and halloysite.

Both herbicides, atrazine and diuron, tended to be in a planar arrangement in the interlayer space of smectites. Thus, the Bd and TMP-Bd complexes formed more stable complexes with atrazine and diuron than the Mt and TMP-Mt complexes. Also, the presence of TMP cation in the interlayer space improved the stability of atrazine/diuron-smectite structures. Furthermore, the electron density mapping of the basal oxygens' surfaces in Bd has displayed a better availability to form H-bonding than Mt's surfaces, and even better using the TMP cation as a surfactant.

In the case of herbicides-halloysite systems, the atrazine and diuron molecules can be adsorbed onto both halloysite surfaces, displaying a planar arrangement parallel with the surface when free space is available. Herbicides preferably interacted with the inner octahedral surface of the halloysite than with the outer tetrahedral surface. The diuron molecule presented higher stability than atrazine

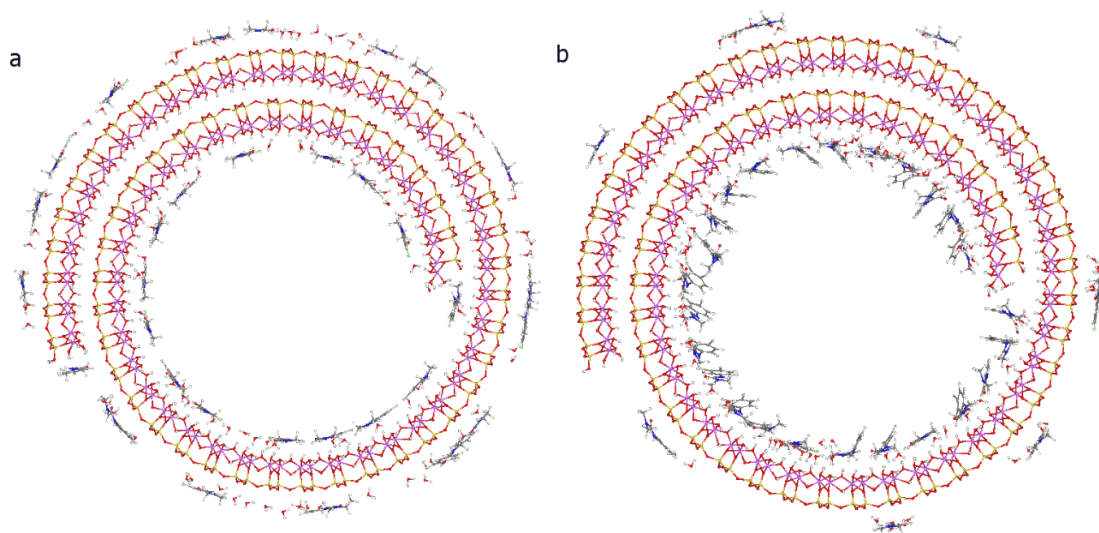


Fig. 4. **a)** D-Hal model with 15 diuron molecules with a planar arrangement on the inner surface. **b)** D-Hal model with 25 diuron molecules with a more perpendicular arrangement on the inner surface.

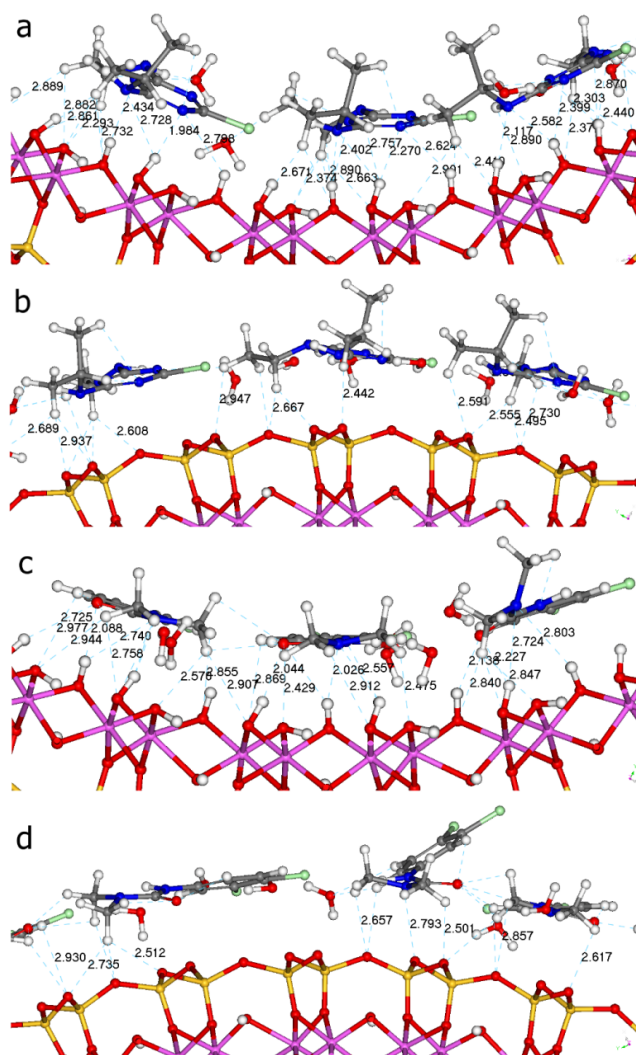


Fig. 5. **a)** atrazine on the inner surface of the halloysite structure, **b)** atrazine on the outer surface, **c)** diuron on the inner surface, **d)** diuron on the outer surface. The dashed lines represent the weak H-bonds in a range distance between the H atom and the acceptor atom of 2.0 to 3.0 Å.

adsorbed by the inner surface of the halloysite structure.

Finally, the main interactions between atrazine and diuron and the surfaces of Bd, Mt and Hal were weak hydrogen bonds and dispersive interactions.

Acknowledgements

DMR (Fig. 6) is very thankful to his colleagues and coauthors of the reviewed works: Eleni Gianni, Miroslav Pospíšil, Eva Scholtzová, Ľuboš Jankovič and Daniel Tunega. DMR is grateful for the financial support from the Scientific Grant Agency VEGA (Grant 2/0021/19) and the Slovak Research and Development Agency (Grants APVV-18-0075 and APVV-19-0487) and to the National Scholarship Programme of the Slovak Republic.

References

- Bergaya F., Lagaly G. (2013): *Handbook of Clay Science*. Volume 5, 2nd Edition; Bergaya, F., Lagaly, G., Ed.; 2nd editio. Elsevier Amsterdam. ISBN 9780080993645.
- De Paiva L.B., Morales A.R., Diaz F.R.V. (2008): Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.*, **42**, 8–24. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.006>.
- Giacomazzi S., Cochet N. (2004): Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere*, **56**, 1021–1032. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.061>.
- Gianni, E.; Moreno-Rodríguez, D.; Jankovič, Ľ.; Scholtzová, E.; Pospíšil, M. (2022): How herbicides like atrazine and diuron interact with the spiral halloysite structure. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 108785. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108785>.
- Jablonowski N.D., Schaffer A., Buraue P. (2021): Still present after all these years: persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **18**, 328–331. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0431-y>.
- Kubicki J.D. (2016): *Molecular Modeling of Geochemical Reactions: An Introduction*. Wiley. Univ. Texas, El Paso. doi:10.1002/9781118845226.
- Moreno-Rodríguez D., Jankovič Ľ., Scholtzová E., Tunega D. (2021): Stability of Atrazine-Smectite Intercalates: Density Functional Theory and Experimental Study. *Miner.*, **11**, 554. <https://doi.org/10.3390/min11060554>.
- Moreno-Rodríguez D., Jankovič Ľ., Scholtzová E. (2022): Immobilisation of diuron herbicide employing smectites. *Mater. Today Commun.* **31**, 103252. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.103252>.
- Sun H. (1998): COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimised for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, **102** (38), 7338–7364.

HYDROTALCITES AND BIOACTIVE SPECIES - IMMOBILIZATION ON THE INNER AND OUTER SURFACE

Szabolcs Muráth^{a,c)}, Marko Pavlovic^{b)}, Istvan Szilagyi^{c)}, František Kovanda^{a)}

^{a)} Department of Solid State Chemistry, University of Chemistry and Technology in Prague, Czech Republic

^{b)} Department of Physics and John A. Paulson School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, USA

^{c)} Department of Physical Chemistry and Materials Science, University of Szeged, Hungary

Layered double hydroxides are a class of classical 2D nanomaterials found in nature, but conveniently synthesized in research laboratories with various compositions. Principally, their structure can be derived from brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, whose magnesium ions are partially replaced by trivalent cations. Very commonly the new cations are aluminium (III) and this material is frequently referred as hydrotalcite. The replacement does not disrupt the lamellar structure of brucite, however the layers bear positive charge, which is neutralized by anions located between the layers. When the interlayer anions do not suppress the intrinsic positive charge of the sheets, it is also expressed on the outer surface of the particles, yielding positive surface charge. This is often true for simple anions with one negative charge. In our research, we immobilized pharmaceutical and enzymatic compounds on the inner and outer surface of hydrotalcite, respectively. We have shown that both types of interactions are strong to deliver bioactive species while preserving their activity.

Drug molecules of atorvastatin (ATS) and valsartan (VST, Fig. 1) were intercalated with the delamination-restacking method. Delaminated hydrotalcite, i.e. their individual, separated nanosheets were prepared using ammonia as a precipitating agent (Zhang et al, 2016). This colloidal material was mixed with ethanolic and caustic solution of ATS calcium and VST, respectively, to obtain the intercalation compounds. The success of intercalation was immediately evident from the X-ray diffraction (XRD) patterns, as the distance between the layers greatly increased, since large anions occupied the ion exchange positions of the hydrotalcite. The bands of the organic anions were also observed using infrared (IR) spectroscopy. Mineralisation in HCl and UV-Visible spectroscopy revealed 75 and 45 mass% drug loading for ATS and VST, respectively.



Fig. 1. Chemical formula of atorvastatin (left) and valsartan (right).

The interlayer space was further investigated using solid state nuclear magnetic resonance (ssNMR) spectroscopy and simulated by COMPASS force field method. The methods showed good agreements, namely it was pointed out that ATS anions were situated in the interlayer space with high ordering with double layer arrangement (**Fig. 2**), while the orientation of VST was more random. The deprotonation of VST-tetrazole ring was also evident from ssNMR spectra.

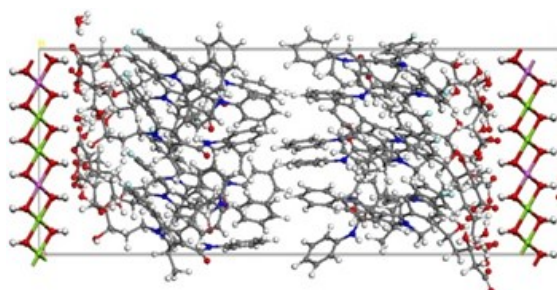


Fig. 2. The double layer arrangement of atorvastatin between the layers of hydrotalcite.

The back-release of the pharmaceuticals was investigated in pH 1.3 hydrochloric acid and pH 6.8 phosphate buffer, to simulate the different sections of intestinal track, given the drugs are orally administered. While no drastic change was recorded, i.e. the intercalation did not affect the rate of release, there are ongoing experiments on the chemical stability of the composite materials.

For the surface immobilisation, diluted colloidal dispersion of the ordered hydrotalcite was used (Somosi et al, 2018; Pavlovic et al, 2021). During these modifications, the original positive surface charge of hydrotalcite was the starting point. The sequential adsorption of oppositely charged polyelectrolytes was performed using negatively charged heparin and positively charged poly(L-lysine) (PLL). After the first coating of heparin, positively charged horseradish peroxidase (HRP), and after the coating of PLL, negatively charged superoxide dismutase (SOD) was anchored to the surface. As a final layer, heparin was applied again. (**Fig. 3**) Note that the antioxidant enzymes (HRP and SOD) did not possess enough charge to alter the high charge assessed by the polyelectrolyte coatings. The final composite showed excellent enzymatic activity in test tube experiments in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide (owing to HRP) and in the dismutation of superoxide radicals (owing to SOD). Therefore, human cell experiments were planned. It was shown that HeLa cells took up the composite nanoparticles, while

those showed did not effect the life cycle of the cells. The generation of reactive oxygen species (ROS) in the cells was induced by the introduction of menadione, a compound that interferes with cellular respiration.

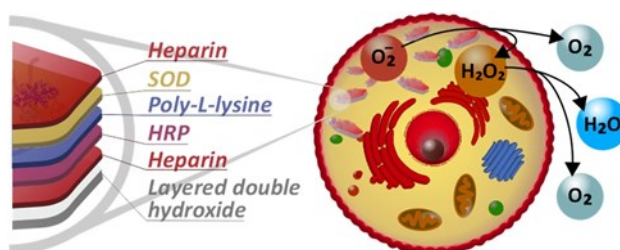


Fig. 3. Illustration of the final composite material and its ROS scavenging purpose in human HeLa cells.

From 10 mg/L particle dose, the antioxidant composite effectively suppressed the generation of ROS, corroborated by fluorescent dye-enhanced confocal microscopy by the decay of fluorescent response in the presence of the composite (**Fig. 4**).

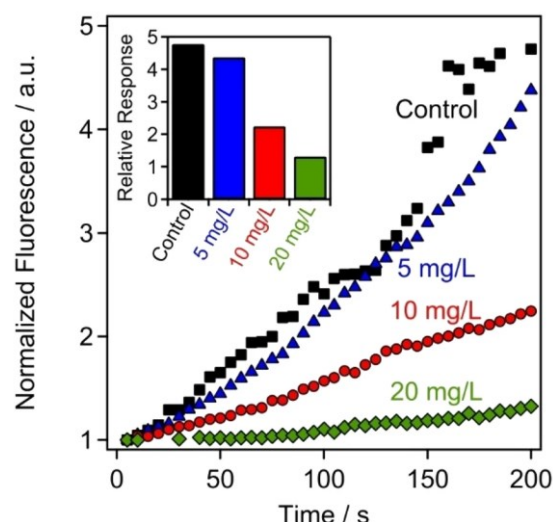


Fig. 4. The fluorescent intensity over time at different composite loading into HeLa cells. The maximal relative response of the detected fluorescent intensity is shown in the inset.

In conclusion, we showed that both the inner and outer surface of layered double hydroxides particles are suitable hosts for various species, including biologically active compounds for their delivery. The carrier nanoparticles are typically harmless and possess no threat to surrounding organisms, which is crucial if in vivo experiments are considered.

Acknowledgements

The outstanding contribution of Jiří Brus (NMR measurements, Czech Academy of Sciences), Miroslav Pospíšil (molecular modeling, Charles University) and József Maléth (cellular experiments, University of Szeged) is greatly acknowledged.

References

- Pavlovic M., Muráth S., Katona X., Alsharif N.B., Rouster P., Maléth J., Szilágyi I. (2021): Nanocomposite-based dual enzyme system for broad-spectrum scavenging of reactive oxygen species. *Sci. Rep.*, **11**, 4321.
- Somosi Z, Pavlovic M., Pálincó I., Szilágyi I. (2018): Effect of Polyelectrolyte Mono- and Bilayer Formation on the Colloidal Stability of Layered Double Hydroxide Nanoparticles. *Nanomaterials*, **8**, 986.
- Zhang Y., Li H., Du N., Zhang R., Hou W. (2016): Large-scale aqueous synthesis of layered double hydroxide single-layer nanosheets. *Colloids Surf. A*, **501**, 49-54.

PODZIMNÍ SEMINÁŘ

Společnost připravovala podzimní seminář, který se měl konat v Ostravě dne 24.11.2022. Bohužel po zjištění zájmu byl seminář zrušen.

MOŽNÁ VYUŽITÍ STRUKTURY VLÁKNITÝCH JÍLOVÝCH MINERÁLŮ PALYGORSKITU A SEPIOLITU JAKO ADSORBENTŮ A NOSIČŮ FOTOKATALYTICKÝCH MATERIÁLŮ

Miroslav Pospíšil¹⁾, Christina Vasiliki Lazaratou^{1,2)}, Aristodimos Mavrikos^{1,2)}

¹⁾Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 3, 12116 Praha 2

²⁾Univerzita Patras, Katedra geologie, Rio, 26504 Patras, Řecko

Klíčová slova: palygorskít, sepiolit, adsorbce, NO_3^- , NH_4^+ , Fe^{2+} , TiO_2 , molekulární simulace

Abstrakt

S využitím metod molekulárních simulací byly počítány vláknité struktury palygorskitu a sepiolitu a byly zkoumány vzájemné interakce těchto jííl s fotokatalyzátorem TiO_2 a dále jejich sorpční vlastnosti pro různé druhy iontů jmenovitě NO_3^- , NH_4^+ , Fe^{2+} a dalších. Ukazuje se, že tyto vláknité jílové minerály vykazují užitečné vlastnosti jak z hlediska fixace fotokatalytických látek na jejich povrchu tak rovněž nacházejí své využití jako vhodné adsorbenty iontů z vody a je možné i následně využití takto nasorbovaných iontů do jííl jako substrátů pro pěstování rostlin. Z tohoto důvodu si vláknité jílové minerály zaslouží naší pozornost i hlubší další zkoumání jejich vlastností pro jejich variabilitu a použití pro různé aplikace. Příklady možných využití a výběr několika publikací uvádíme dále v textu.

Úvod

Palygorskít (Pal) a sepiolit (Sep) patří do skupiny jílových minerálů, které mají vláknitý charakter (Galán, 1996). Pal i Sep jsou jílové minerály typu 2:1 s vysokou pórovitostí, vysokým specifickým povrchem (SSA) a četnými vnitřními kanálky. Jejich struktura je podobná a obsahuje pásy fylosilikátové struktury typu 2:1 a každý pás je spojen s dalším tetraedrem SiO_4 přes skupiny Si-O (Galán, 1996),

kteřé na rozdíl od ostatních fylosilikátů nemíří vždy všechny jedním směrem, ale v určitých počtech se obracují svými vrcholy střídavě nahoru a dolů (Melka, Šťastný, 2014). Tyto posuny jsou zodpovědné za přerušení oktaedrických vrstev, což vede k existenci prázdných kanálků. Rozměry kanálků se liší v sepiolitu a palygorskitu, maximální efektivní šířka je širší v prvním ($10,6 \times 3,7 \text{ Å}$) a užší v druhém ($6,4 \times 3,7 \text{ Å}$) (Giustetto et al., 2011). Aby byla nastolena nábojová rovnováha, může být ve volném prostoru kanálků proměnlivé množství zeolitové vody, případně jiných molekul, dokonce i kationtů, které lze vyměňovat (Galán, 1996). Množství zeolitické vody, stejně jako velikost každého kanálu, hraje klíčovou roli v adsorpční kapacitě palygorskitu a sepiolitu.

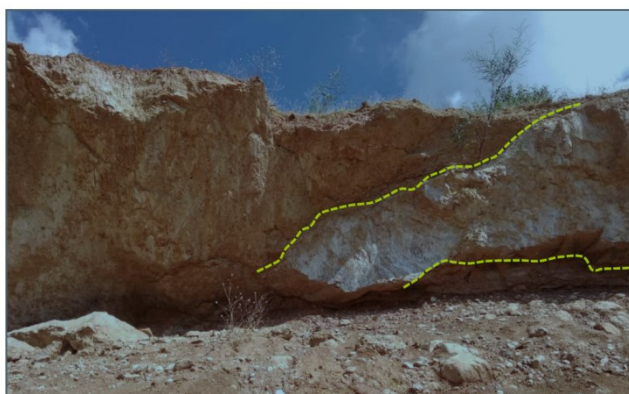
Ložiska Pal a Sep se nacházejí po celém světě, většina z nich se využívá pro různé průmyslové aplikace (Murray et al., 2011). V souladu s tím jsou klíčové studie pro environmentální aplikace např. jako vhodných adsorbentů, protože by mohly být alternativní a nízkonákladovou volbou pro oblasti, kde existují jejich ložiska (Kastritis et al., 2003; Yenyol, 2012).

Ve zde prezentované studii je vzorek palygorskitu vybrán z pánve Ventzia (Západní Makedonie, Řecko). Útvary ve Ventzii pocházejí z období pozdního pliocénu až raného pleistocénu, sestávají z čistého palygorskitu (60 % - 95 % palygorskitu) v ložisku se smekitem (převážně saponitu) a směsí palygorskitu se smekitem. Jílové ložisko je vhodné pro průmyslové využití, protože odhadovaná zásoba pro celou pánve je kolem 50 milionů tun palygorskitových a smektitových jíílů, které těží Geohellas S.A. (Kastritis et al., 2003). Dosud byl tento řecký palygorskít zkoumán převážně jako adsorbent Cu^{2+} a Ni^{2+} Bourlivou et al. (2018), Cu^{2+} a Pb od Kyritidou a Argyraki, (2018) a Fe^{2+} od Lazaratou et al. (2020), kde byla ve všech případech nalezena jeho afinita k odstraňování těžkých kovů z vodního prostředí, a to dosažením míry odstraňování $> 90 \%$. Tyto výsledky jsou v souladu s literaturou, kde je palygorskít obecně sledován jako slibný adsorbent pro různé kationtové polutanty, ať už organické nebo anorganické (Mu a Wang, 2016; Uddin, 2017; Yang et al., 2018; Alshameri et al., 2018; Wu et al., 2021).

Vzorky sepiolitu použité v této studii pocházejí z vesnice Solomos (Korinthos, Peloponés), z nově nalezeného naleziště Papoulis et al. (2018). Naleziště obsahuje sepiolitový jííl vysoké čistoty ($> 95 \%$) (**obr. 1**), přičemž jeho rozšíření není dosud definováno. Bylo již provedeno několik studií s použitím vzorku sepiolitu pro zkoumání jeho fotokatalytické aktivity (Papoulis et al., 2018; Papoulis et al., 2019), nicméně nebyl zkoumán jako možný adsorbent. Nicméně mnoho studií zkoumalo vzorky sepiolitu z jiných ložisek a bylo zjištěno, že je vhodným adsorbentem jak pro organické (Largo et al., 2020; Zhou et al., 2022), tak pro anorganické polutanty (Alshameri et al., 2018; Hong et al., 2020).

Sepiolity a palygorskity jsou od starověku používané jílové minerály. Jedním z jejich využití, jak mnozí znáte, je umělý pigment nazývaný „Maya Blue“, používaný v předkolumbovské Americe, známý pro svou chemickou stabilitu. Uvedený pigment lze považovat za předchůdce moderních

inkluzních sloučenin, protože hostitelský mikroporézní jílový minerál ať už palygorskít nebo sepiolit adsorbuje indigové barvivo (2 % hmotn.) ve své porézní struktuře, resp. vytvořených mikrokáňkách. V práci od Giustea et al. (2011) se autoři nezaměřují na interakci mezi indigem a jílem, ale popisují strukturní rysy pigmentu, když je hostitelskou strukturou sepiolitu. To je užitečné pro možné další využití sepiolitu jako sorpčního materiálu pro různé druhy organických sloučenin nebo iontů. Synchrotronová difrakce byla provedena jak pro samotný sepiolit tak sepiolit s příslušným množstvím adsorbovaného pigmentu indigo. Výsledná struktura materiálu byla řešena využitím kombinace Rietveldovy metody a molekulární mechaniky pro upřesnění struktury sepiolitu. Výsledky práce ukazují zejména následující: (i) molekuly indiga jsou zapouzdřené v mikrotunelech, zůstávají blíže přerušené vrstvě TOT (SiMgSi), aby vytvořily vodíkové vazby s tzv. strukturně vázanou vodou; ii) neexistují žádné důkazy o vzniku přímých vazeb mezi kovem-kyslíkem tj. mezi sepiolitovými Mg a indigovými C=O skupinami, protože použité zahřívání na 190 °C neodstraňuje strukturální vodu; (iii) indigo a zeolitická H₂O soutěží o obsazení kanálů; upřesnění obsazení ukázalo, že barvivo vyplňuje 27 % obj. kanálků, zatímco 73 % obj. zabírá H₂O. Vypočtená hmotnost indiga % (1,9 % hmotn.) je téměř ve shodě s experimentálními daty; (iv) přítomnost indiga modifikuje zeolitická místa pro H₂O tím, že zvyšuje počet a pevnost vzájemných vodíkových vazeb; (v) odstraněním příspěvku indiga z Fourierovy mapy a z vypočteného rozdílu se potvrdila pozice molekuly indiga uvnitř kanálů. Tato celková, zde uvedená stručná charakteristika je detailně popsána v práci Giustetto et. al. (2011) a svou precizností a charakterizujícím popisem materiálu s hostitelským pigmentem předurčuje postupy a chování dalších typů iontů adsorbovaných do sepiolitu a palygorskitu. Těchto zjištění jsme nadále využili v případě řešení interakcí palygorskitu s ionty železa a obou minerálů s NO₃⁻ anionty a NH₄⁺ kationty.



Obr. 1. Výskyt čistého sepiolitu ve vesnici Solomos, Korinthos (výška ~ 90 cm), (převzato z Lazaratou, 2022).

Jak bylo výše uvedeno, experimentální metody spolu s metodami molekulárních simulací mohou poskytnout detailní pohled do mezivrství a povrchové uspořádání jílových minerálů sepiolitu a

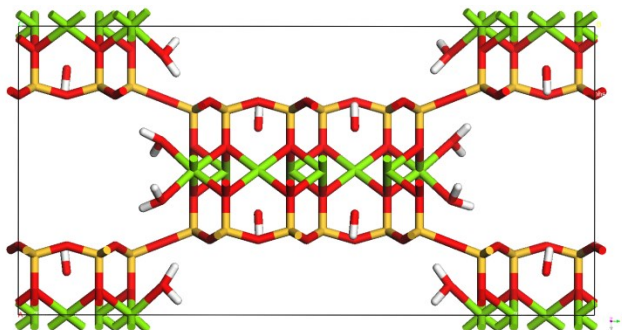
palygorskitu. Hlavním cílem výpočtových metod je popis intraporézního uspořádání molekul, iontů a vody a stanovení jejich vazebných a nevazebných vzájemných interakcí. K tomu získáme srovnání z hlediska hodnot energií mezi vypočtenými modely a jsme schopni vyhodnotit stabilitu optimalizovaných struktur. Díky tomu nám metody molekulárních simulací umožňují lépe pochopit vztah mezi řešenou strukturou a jejími vlastnostmi např. při různých okrajových podmínkách. Metody molekulárních simulací jsou tak velmi užitečným nástrojem pro výpočty celé škály neuspořádaných interkalovaných jílových minerálů právě díky jejich rozumně vyváženému poměru mezi dostačující přesností na straně jedné a výpočetní náročností na straně druhé (Pérez-Sánchez et al., 2018). Pro různé druhy materiálů byla vyvinuta řada vhodných silových polí (FF). Některé z nich, např. Interface FF, jsou vhodné pro popis jílových minerálů umožňujících stanovení vzájemné interakce mezi anorganicko-organickými rozhraními s vhodnými atomovými parametry (Heinz et al., 2013). Dalším vhodným FF pro jílové minerály může být COMPASS (condensed-phase optimised molecular potential for atomic simulation studies) silové pole (Sun, 1998), jedná se o stabilní obecné FF obsahující potřebné parametry pro organické a anorganické materiály. Pravděpodobně nejvhodnější a často používané FF pro jílové minerály je Clayff (Cygan et al., 2021). Toto silové pole je zaměřeno na popis vzájemných interakcí mezi atomy ve vrstvách na základě vzájemných elektrostatických interakcí, ale vzájemné meziatomové vazby jsou opomíjeny. Přesto Clayff umožňuje vhodnou parametrizaci jednotlivých atomů v jílových vrstvách a v kombinaci např. s CVFF FF (Dauber-Osguthorpe et al., 1988), které umožňuje parametrizaci organické hmoty, vytváří výkonný nástroj pro geometrickou optimalizaci a energetické vyhodnocení různých strukturních modelů jílových minerálů (Pšenička et al., 2020). Výpočty byly provedeny v modelovacím prostředí Materials Studio (Accelrys, 2004).

Metodika

Modely struktury sepiolitu a palygorskitu

Modely sepiolitu byly připraveny na základě experimentálně publikovaných dat od Braunera a Preisingera, ve kterých jsou parametry následující: $a = 5,28 \text{ \AA}$, $b = 26,80 \text{ \AA}$, $c = 13,40 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ a prostorová grupa Pnan, viz **Obr. 2** (Briggati et al., 2006, Brauner a Preisinger, 1956). Do struktury sepiolitu bylo přidáno 8 molekul krystalické vody pro naplnění oktaedrické koordinace okrajových atomů Mg. Molekuly krystalické vody nebyly během optimalizace v pohybu nijak omezeny ani vázány, ale udržovaly si během výpočtů své pozice a model sepiolitu s krystalovou vodou na **obr. 2**, která je uměle spojena s atomy Mg pro pozdější odlišení. Poté bylo do pórů zahrnuto 16 molekul zeolitické vody, aby se dosáhlo navrženého strukturního vzorce na 16 atomů Mg: $\text{Mg}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot (\text{OH}_2)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Nitro anionty a amonné kationty byly rovněž vytvořeny a optimalizovány v Materials Studio. Krystalová struktura palygorskitu (**obr. 3**) byla postavena na

základě publikovaných dat Giustetta a Chiariho (2004). Krystalová struktura palygorskitu ($[\text{Mg,Al}]_8\text{Si}_{16}[\text{O}_{40}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_8]$, 8 H_2O) patří do monoklinické prostorové skupiny ($C2/m$) s následujícími krystalografickými parametry $a = 13,337 \text{ \AA}$, $b = 17,879 \text{ \AA}$, $c = 5,264 \text{ \AA}$, $\gamma = 105,27^\circ$.



Obr. 2. Krystalová struktura sepiolitu s molekulami krystalové vody koordinované k Mg, v obrázku znázorněno vazbou.

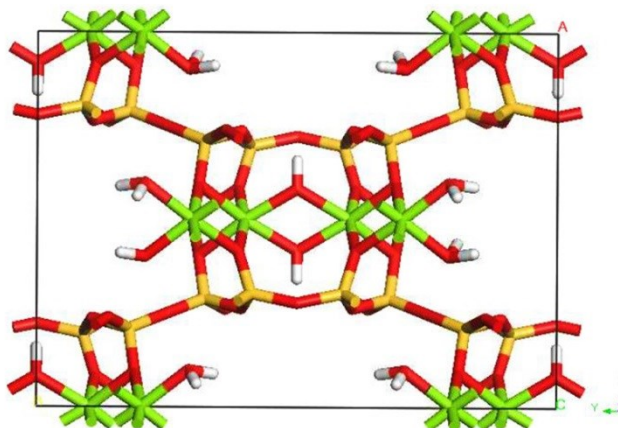
Pro naplnění oktaedrické koordinace okrajových atomů Mg bylo k oběma jílovým minerálům přidáno 8 krystalických molekul vody. Molekuly krystalické vody nebyly opět nijak omezeny, ale udržely si své pozice během celých výpočtů a byly spojeny v obrázku vazbou s Mg atomy krystalové struktury.

Metody molekulární simulace byly provedeny pomocí modulu Forcite nebo Discover v modelovacím prostředí Materials Studio (Accelrys, 2004), s použitím různých silových polí např. clayFF v kombinaci s parametry z CVFF pro organické molekuly k optimalizaci geometrie a následně molekulární dynamiky (MD) sepiolitu s adsorbovanými ionty. Silové pole cff 97 (Carpenter, 2002) bylo použito pro palygorskit a studium adsorbovaných iontů železa.

Sada parametrů minimalizace energie byla nastavena tak, že algoritmus přepínal mezi možnostmi geometrické optimalizace na základě dosažených konvergenčních hodnot pro energie. Využily se metody největšího spádu, konjugovaných gradientů a Quasi Newton (BFGS) (Accelrys, 2004) s výslednou konvergencí při 0,00001 kcal/mol/Å. Maximální počet iterací pro optimalizaci byl nastaven na 20 000 kroků nebo na dosažení konvergenčních kritérií, popř. při nesplnění kritérií byla optimalizace opakována, než model konvergenčních kritérií dosáhl. Van der Waalsovy a Coulombovy interakce byly započítány pomocí atomové a Ewaldovy sumační metody (Wells a Cheffee, 2015) v tomto pořadí. Mezní hodnota pro započítání interakcí byla rovna 12,5 Å, šířka utlumení (spline) byla 3 Å. Při optimalizaci modelů byla sepiolitová i palygorskitová struktura fixována vůči kartézským souřadnicím, kromě molekul vody a vodíku v OH skupinách a obou nitro iontů resp. iontů železa. Parametry buněk a , b , c , α , β a γ byly fixovány na svých hodnotách, protože nedochází ke změně struktury sepiolitu a palygorskitu v souvislosti s adsorpcí iontů. K přepočítávání nábojů atomů během optimalizačního procesu byla použita metoda rovnovážných nábojů (Qeq) (Rappe a

Goddard, 1991) a jelikož náboj se počítá z rovnosti chemických potenciálů a závisí i na celkové energii modelu, která je závislá na souřadnicích atomů, které se v průběhu optimalizace mění, je třeba náboje po optimalizaci opětovně přepočítávat.

Po kompletní optimalizaci modelů struktury byla provedena molekulární dynamika (MD) pro každý vhodný model za následujících podmínek: Pro nitro ionty byl použit kanonický soubor NVT (konstantní počet částic, objem a teplota) s termostatem Nosé-Hoover (Hoover, 1985) při teplotě $T = 298 \text{ K}$. Časový krok dynamiky byl 0,5 fs, celkový čas výpočtu byl 50 ps, tj. 100 000 iteračních kroků, záznam průběhu dynamiky byl ukládán každých 100 kroků. Modely vykazovaly vysokou strukturní stabilitu a pozice nitroaniontů pro palygorskit se během molekulární dynamiky významně neměnily. Situace pro sepiolit, kde docházelo k navázání NH_4^+ na strukturní vodu, je popsána níže. Pro ionty železa v palygorskitu byly podmínky dynamiky následující: kanonický soubor NPT (konstantní počet částic, tlak a teplota) při teplotě 298 K a Andersenově termostatu a barostatu (Accelrys, 2004). Časový krok 0,2 fs a délka dynamiky 1,2 ns.



Obr. 3. Krystalová struktura palygorskitu s molekulami krystalové vody koordinované k Mg, v obrázku znázorněno vazbou dle dat z neutronové difrakce (Giustetto and Chiari, 2004).

Anatas, je široce používán ve fotokatalýze, protože je šetrný k životnímu prostředí, je levný a má dobrou katalytickou aktivitu. Nicméně nanočástice anatasu mají tendenci se mezi sebou shlukovat, což vede k degradaci účinnosti katalýzy. Problém aglomerace lze velmi dobře vyřešit použitím vláknitého jílového minerálu palygorskitu a to prostřednictvím disperze a možným uchycením částic TiO_2 na jeho vláknech. Byly zvoleny vhodné povrchy palygorskitu a k tomu odpovídající řezy strukturou nebo zakřivené povrchy anatasu. U 38 modelů byla provedena geometrická optimalizace, dokud nebylo dosaženo následujících konvergenčních kritérií (energie = 0,001 kcal/mol, síla = 0,5 kcal/mol Å). Během geometrické optimalizace, vazby mezi titanem a kyslíkem pro anatas nebyly počítány vzhledem k jejich iontové povaze a vzhledem k parametrům, které jsou zahrnuty v ne vazebných interakcích pro tyto atomy v silovém poli COMPASS (Sun, 1998).

V modelu byly vytvořeny dvě strukturní pevné části, aby nedocházelo k jejich deformacím. Jednu část charakterizoval povrch palygorskitu druhou část povrch anatasu. Jen hydroxidy a molekuly zeolitické vody z palygorskitu nebyly nijak omezeny a mohly se volně pohybovat. Parametry optimalizace geometrie byly obdobné, viz výše, elektrostatické a van der Waals interakce byly započítány do mezí vzdálenosti 12,5 Å, šířka utlumení 1 Å. Molekulární dynamika nebyla použita. Vazebná energie 9 nejlépe optimalizovaných modelů byla spočtena následující rovnicí z celkové energie a energie jednotlivých částí, palygorskitu a TiO_2 :

$$E_{\text{vaz.en.}} = E_{\text{celk}} - (E_{\text{pal}} + E_{\text{TiO}_2})$$

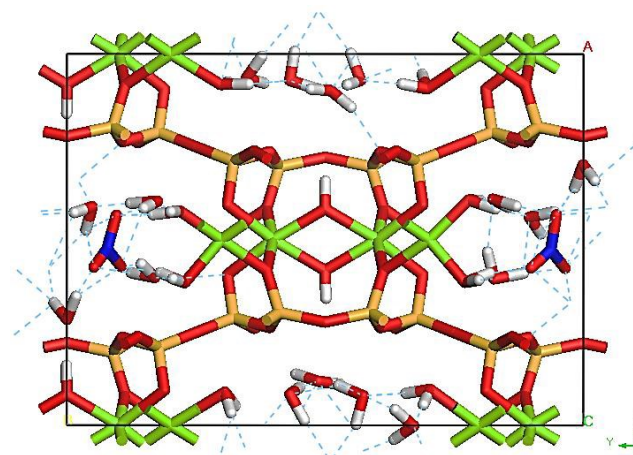
Byla zvolena podmínka pro nalezení vhodného mechanismu pro možné vytvoření kovalentní vazby mezi anatasem a atomy kyslíku palygorskitové struktury a to vzdálenost mezi Ti (anatas) a O (palygorskit) < 4 Å.

Výsledky, Diskuse

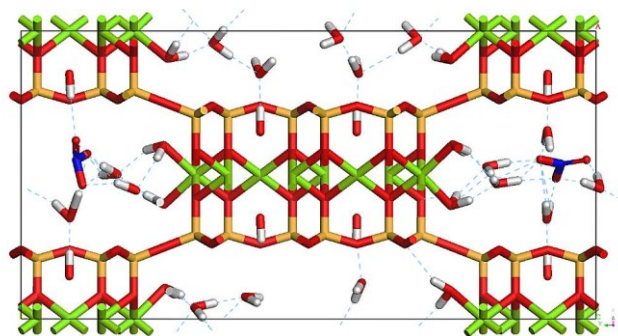
Palygorskit a sepiolit s NO_3^-

Adsorpce NO_3^- iontů do palygorskitu a sepiolitu byla řešena metodami molekulárních simulací. Na základě publikovaných dat vytvořené struktury sepiolitu a palygorskitu (**obr. 2, 3**) byly použity k výpočtu interakcí s různým množstvím NO_3^- iontů (1-4). Optimalizací různých výchozích modelů byl získán výsledný model se stabilní polohou všech nitroiontů mezi molekulami zeolitové vody. Strukturní krystalická voda je elektrostaticky držena u atomů Mg, aby doplnila jejich koordinaci a je na **obrázku 4 a 5** zobrazena vazbou spojující ji s Mg. Struktury obou minerálů zůstaly nezměněny i po MD. Jak u palygorskitu tak i sepiolitu lze elektrostatické interakce považovat za dominantní. MD prokázala pro modely palygorskitu i sepiolitu, že pozice nitroiontů mezi zeolitovou vodou jsou stabilní a jsou pravděpodobně převládající v obou strukturách bez specifického preferovaného uspořádání nebo ukotvení. Anionty vykazují pouze zanoření do zeolitové vody a jejich vzájemné provázání vodíkovými vazbami. Anionty neměly tendenci se vázat na strukturní vodu u Mg atomů a byly po celou dobu MD pouze vnořeny mezi molekulami zeolitové vody. Lze pozorovat pouze mírnou vzájemnou odlišnost polohy a uspořádání jednoho aniontu vzhledem k jinému aniontu a jejich pozice ve vodním objemu daném zeolitovou vodou, což může být důsledkem hledání rovnováhy elektrostatických interakcí vytvořením sítě vodíkových vazeb, jak je znázorněno na **obrázcích 4 a 5**. Lze dovodit, že slabá vazba mezi NO_3^- a zeolitickou vodou palygorskitu i sepiolitu umožnila rychlou adsorpci iontů do kanálků obou minerálů, protože nedochází k žádné další vazbě na strukturní vodu, ale můžeme tím také vysvětlit téměř okamžitou desorpci těchto iontů z nich. Pravděpodobně velká velikost NO_3^- zbrzdila možnost jeho hlubšího pronikání do vnitřního prostoru minerálů. Přesto byly palygorskit a sepiolit molekulárními simulacemi odlišeny hodnotami vazebných energií. V případě palygorskitu s rostoucí koncentrací stoupala hodnota celkové energie od -4093 kcal/mol do -3848 kcal/mol což

ukazuje na pomalejší pronikání nitroiontů do vnitřní struktury. Oproti tomu hodnoty energie v sepiolitu s rostoucí koncentrací klesaly od -6049 kcal/mol do -6807 kcal/mol. Tento energetický rozdíl by mohl objasnit výsledky sorpčních experimentů (Lazaratou et al., 2021), kde bylo zjištěno, že palygorskit je účinnějším adsorbentem při nižších zkoumaných počátečních koncentracích NO_3^- na rozdíl od sepiolitu. Tuto skutečnost lze přičíst menší velikosti pórů palygorskitu než sepiolitu (Giustetto et al., 2011) v kombinaci s velikostí NO_3^- , která by mohla převažovat nad možnostmi hlubšího pronikání NO_3^- do centra krystalu palygorskitu, což vede k následnému menšímu dostupnému prostoru pro adsorpci dalších iontů.



Obr. 4. Ukázka struktury palygorskitu se dvěma NO_3^- anionty vázanými k zeolitové vodě (převzato z Lazaratou, 2022).



Obr. 5. Ukázka struktury sepiolitu se dvěma NO_3^- anionty vázanými k zeolitové vodě (převzato z Lazaratou, 2022).

Palygorskit a sepiolit s NH_4^+

Metody molekulárního modelování byly následně použity k optimalizaci struktury palygorskitu a sepiolitu také s různým množstvím (1-4) amonných kationtů. Výpočty ukázaly, podobně jako u NO_3^- , že po minimalizaci energie byly dominantním typem vazby silné elektrostatické interakce. Jak je vidět na **obr. 6 a 7** výsledných modelů po výpočtech MD, lze na nich ukázat vzájemné interakce, protože ionty NH_4^+ jsou ve většině případů zachyceny mezi molekulami zeolitické vody, podobně jako NO_3^- , vodíkovými vazbami. Toto však platí pouze v případě

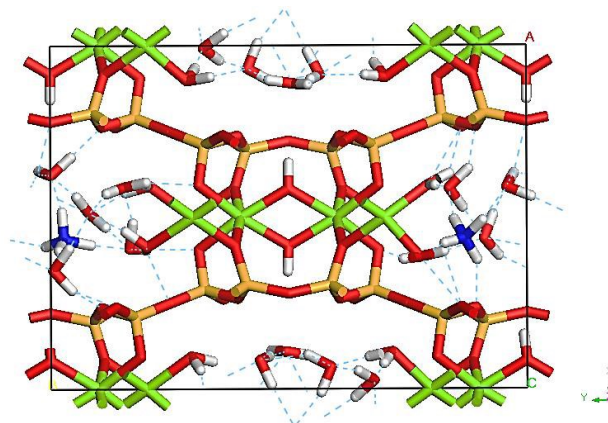
přítomnosti jednoho iontu NH_4^+ . Nicméně uspořádání se již odlišuje v závislosti na vyšším množství NH_4^+ kationtů.

Jak u palygorskitu tak u sepiolitu platí, že když je jedna molekula amonia v prezentovaných finálních modelech zachycena mezi zeolitickou vodou tak zde zůstává v průběhu všech počítaných MD trajektorií. Vyšší koncentrace amonných kationtů v pórech materiálů však vede k jeho pronikání přes zeolitickou vodu a k propojení s koordinovanou krystalovou vodou přes vodíkové vazby (vodík z NH_4^+ a kyslík z krystalové molekuly vody). Navzdory tomu zůstala koordinovaná voda v blízkosti atomů Mg, a byla zachována její koordinace. Na základě vypočtených modelů byly sledovány vzájemné interakce amonných kationtů s koordinovanou vodou v sepiolitu, které pravděpodobně způsobí stabilnější strukturu a následné pomalejší uvolňování kationtů, ale zároveň umožňují jejich sorpci ve vyšších koncentracích.

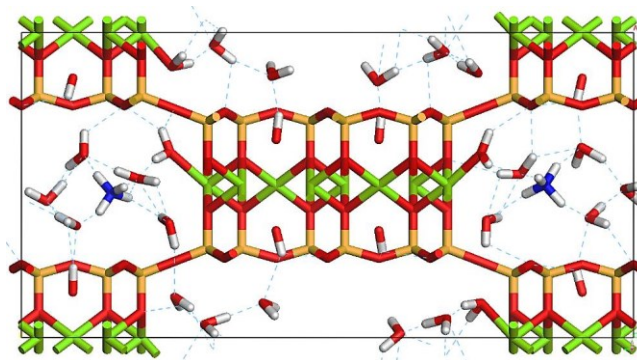
Charakterizujeme-li modely celkovými energiemi, tak oproti nitro aniontům celková energie pro amonium vykazuje klesající tendenci pro zvyšující se hodnoty kationtů. Pro palygorskit je to od -4192 kcal/mol do -4471 kcal/mol a pro sepiolit od -5817 kcal/mol do -6227 kcal/mol. Pokud bychom vzali v úvahu vazebné energie jednotlivých kationtů, tak i když budou vazebné energie děleny počtem NH_4^+ iontů je hodnota stále záporná, což oproti nitro aniontům potvrzuje možnou multiiontovou adsorpci do kanálů palygorskitu i sepiolitu. Výsledky jsou tak v plném souladu s daty sorpčních experimentů (Lazaratou et al., 2022), kde se jak u palygorskitu tak sepiolitu zjistilo, že jsou účinnějšími adsorbenty NH_4^+ než NO_3^- . Navíc bylo při sorpčních experimentech zjištěno, že je sepiolit účinnější při vyšších zkoumaných koncentracích NH_4^+ , na rozdíl od palygorskitu. To lze vysvětlit pomocí simulací, díky nimž víme, že dochází k interakcím NH_4^+ přímo s koordinovanou krystalovou vodou sepiolitu přes vodíkové vazby, pokud je v kanálu přítomno více molekul NH_4^+ . Navíc v objemově menších kanálech palygorskitu lze předpokládat vyšší vzájemné repulze, což snižuje rychlost adsorpce. Ukotvení mezi iontem a koordinovanou molekulou krystalové vody, která je koordinována s jílovou strukturou, je pravděpodobně silnější než vazba s volnou zeolitickou vodou, což by mohlo pomoci vysvětlit vyšší sorpční kapacitu sepiolitu pro amonium než je u palygorskitu.

Jelikož velikost kanálů palygorskitu je objemově menší než u sepiolitu (Giustetto et al., 2011) tak pronikání molekul je mnohem obtížnější a pomalejší, díky tomu i repulzní interakce mohou být silnější z důvodu menších vzdáleností. Amonné kationty jsou však výrazně menší a snadněji tak pronikají hlouběji do pórů mezi zeolitickou vodou a jsou schopny následně proniknout do blízkosti molekul krystalické vody, aby s nimi vytvořily vodíkovou vazbu. Toto chování objasňuje, proč desorpce NH_4^+ vyžaduje mnohem více dní než u NO_3^- . Navíc přímé spojení s koordinovanou vodou udržuje amonné kationty ukotvené ve struktuře sepiolitu pravděpodobně pevněji, což právě vysvětluje nižší účinnost desorpce NH_4^+ u sepiolitu ve srovnání s palygorskem. Např. při simulaci 1 ns

MD trajektorie bylo opakovaně pozorováno právě vytváření vodíkových vazeb mezi krystalovou vodou a NH_4^+ ionty v sepiolitu.



Obr. 6. Ukázka struktury palygorskitu se dvěma NH_4^+ kationty vázanými ke strukturní vodě (převzato z Lazaratou, 2022).

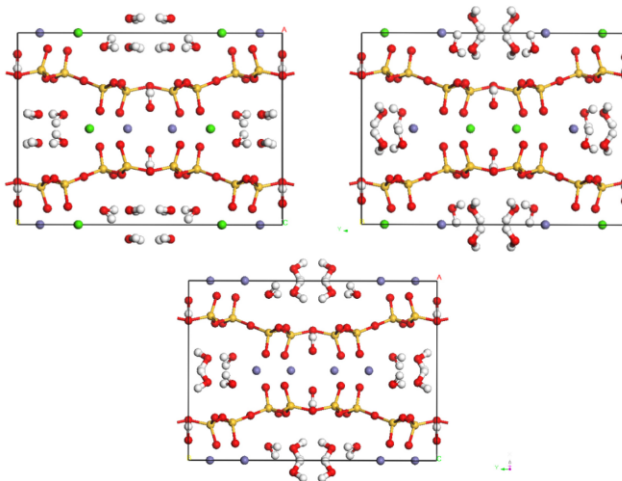


Obr. 7. Ukázka struktury sepiolitu se dvěma NH_4^+ kationty vázanými ke strukturní vodě (převzato z Lazaratou, 2022).

Palygorskit a Fe ionty

V této studii palygorskit z pánve Ventzia (Grevena, Řecko) prošel Ca-modifikací a po charakterizaci (XRD, FT-IR, SEM, BET, CEC) (Lazaratou et al., 2020) byla testována možnost odstranění Fe (II) ze standardních vodních roztoků. Ze série sorpčních kinetických experimentů byl měřen vliv dávkování adsorbentu, počáteční koncentrace Fe (II), doba kontaktu, pH a teplota roztoku a také existence a zjišťování vlivu kompetitivních iontů. Bylo zjištěno, že u upravených Ca palygorsků lze maximální účinnosti odstranění Fe (II) dosáhnout při dávce 20 g/l, aby se odstranilo 5 mg/l Fe (II) při pokojové teplotě ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). Ca-Pal byl o něco účinnější pro pH 4–6. Bylo možné pozorovat, že Ca-Pal také nebyl významně ovlivněn koexistujícími ionty. Odstranění Fe (II) je monovrstevná fyzikální adsorpce, jak bylo potvrzeno proložením sorpční křivky Langmuirovou izotermou a termodynamickou analýzou. Molekulární simulace pro palygorskit v kombinaci s experimentálními daty XRD uvedenými výše ověřily možnou výměnu mezi kationty Mg a Ca po modifikaci, stejně jako výměnu Ca a Fe ve vnitřním prostoru Ca-Pal, viz **obr. 8**. Kdy

vlevo nahoře vidíme dva ionty Fe uprostřed, vpravo nahoře dva ionty Fe na krajích oktaedrické vrstvy a dole kompletní výměnu Ca za ionty Fe. Na základě záporných hodnot výsledných vazebných energií lze tedy konstatovat, že Fe (II) lze úspěšně odstranit z vodného roztoku pomocí Ca-Pal bez významného ovlivnění jinými parametry. V případě Ca-Pal není sorpce omezena jen na povrch palygorskitu, ale může být kombinována s vnitřní adsorpcí (více viz Lazaratou et al., 2020).



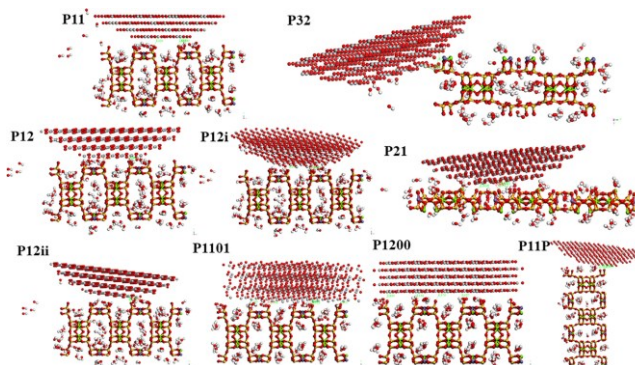
Obr. 8. Polohy kationtů Ca a Fe a molekul zeolitické vody v optimalizované struktuře palygorskitu v monoklinické prostorové grupě. (a) 2 Fein (b) 2 Feout (c) 4Fe kde Ca je zelená, Fe je modrá, O je červená, Si je žlutá, H je bílá (převzato z Lazaratou et al., 2020).

Palygorskit a TiO₂

Nanokompozit typu palygorskit – TiO₂ byl syntetizován a charakterizován rentgenovou difrakcí, infračervenou spektroskopií a transmisí elektronovou mikroskopií, přičemž přesné interakce a možné spontánní vazby mezi palygorskitou vrstvou a anatasovou sférou nebo vrstvou byly řešeny molekulárními simulacemi (Mavrikos et al., 2021). Byly postaveny tři různé supercely palygorskitu, jejichž interakce s vhodným povrchem TiO₂ byly testovány. Ukázalo se, že optimální spojení mezi TiO₂-palygorskitem probíhá mezi atomy Ti zakřivené části TiO₂ a vhodně vzdálenými atomy O z povrchu palygorskiových vláken prostřednictvím elektrostatických interakcí a s možností potenciálního vzniku kovalentní vazby. Výsledky molekulárních simulací jsou v dobré shodě s daty z elektronové mikroskopie. Na základě simulací na **obr. 9** můžeme vidět zakřivenou část anatasu, kde interagují atomy Ti anatasu a O palygorskitu u několika různých typů krystalových řezů (100,200).

Výsledky molekulárního modelování ukázaly, že struktury P12, P12i, P1101 prezentované na **obr. 9** vykazovaly tendenci k silné vzájemné elektrostatické interakci eventuálně i možné vytvoření kovalentní vazby. Určené parametry byly: celková energie, vazebná energie a tři nejbližší vzdálenosti mezi kyslíky od palygorskiového povrchu a odpovídajících atomů titanu z anatasu.

Teoretické výsledky byly podpořeny experimentálními daty, která potvrdila vzájemné blízké propojení anatasové sféry s povrchy palygorskitu. Tyto interakce vytvářejí stabilní fotokatalytický systém a rovněž chrání TiO₂ před uvolňováním do prostředí (Mavrikos et al., 2021).



Obr. 9. Devět výsledných modelů s nejnižší celkovou energií a délkou vazby mezi Ti-O < 4 Å. (Převzato z Mavrikos et al., 2021).

Závěr

V tomto příspěvku jsem popsal vláknité jílové minerály palygorskit a sepiolit z hlediska jejich struktury a možných využití pro sorpce a fotokatalytické procesy, jimiž jsme se zabývali. Jelikož se jedná o snadno dostupné minerály, je jejich použití pro různé typy adsorbce možné, jak je prokázáno i v několika prezentovaných publikacích. Zde jsme se zaměřili na využití palygorskitu pro ukotvení TiO₂ a vytvoření stabilního materiálu s nízkou možností uvolňování TiO₂. Sepiolit s TiO₂ je rozpracován a dále se počítá DFT metodami zda se kovalentní vazba může v obou minerálech reálně vytvořit. Použití palygorskitu popř. sepiolitu jako vhodného adsorbentu pro kovy z vodných roztoků ukazuje několik v úvodu zmíněných publikací, přičemž my jsme se zaměřili konkrétně na adsorpci dvojmocného železa. Ukázalo se, že palygorskit je schopen tyto ionty do své tunelové struktury naadsorbovat a poté může, na základě výpočtů celkových energií, dojít k výměně mezi Ca a Fe ionty ve vnitřní struktuře palygorskitu. V neposlední řadě jsme použili palygorskit a sepiolit k detailní studii sorpce NO₃⁻ a NH₄⁺ s následným použitím takto nasorbovaných materiálů jako substrátu pro pěstování zeleného salátu. V doktorské práci Christiny Vasiliky Lazaratou bylo ukázáno využití takto nasorbovaných iontů rostlinami a i opakované použití tohoto substrátu pro další adsorpci. Věřím, že se mi zdařilo zde v krátkosti představit a ukázat možnosti palygorskitu a sepiolitu s jejich vláknitými strukturami jako pozornosti hodných a perspektivních jílových minerálů.

Poděkování

Rád bych poděkoval všem dalším spoluautorům, kteří se na zkoumané problematice podíleli. Z university v Patrasu to jsou: Eleni Gianni, Dimitrios Papoulis, Dionisios Panagiotaras, Georgios

Panagopoulos a Dimitrios Papoulis a z Univerzity Karlovy, MFF: Milanu Pšeničkovi.

Literatura

- Accelrys Software (2004): Materials Studio modelling environment. In: Release 4.3 documentation. Accelrys Software Inc, San Diego.
- Alshameri, A., He, H., Zhu, J., Ma, L., Tao, Q. (2018): Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. *Applied Clay Science*, **159**, 83–93.
- Bourliva, A., Sikalidis, A.K., Papadopoulou, L., Betsiou, M., Michailidis, K., Sikalidis, C. (2018): Elimination of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions in aqueous solutions by adsorption onto natural attapulgite and vermiculite. *Clay Minerals*, **53**, 1–15.
- Briggati, M.F.; Galan, E.; Theng, B.K.G. (2006): Structures and mineralogy of clay minerals. In *Handbook of Clay Science*, Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, pp 19-86.
- Brauner, K., Preisinger, A. (1956): Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **6**, 120-140.
- Carpenter, J.E. (2002): Computation of pressure components due to class II force fields. *J. Comput. Chem.*, **23**, 667–672.
- Cygan, R.T., Greathouse, J.A., and Kalinichev, A.G. (2021): Advances in Clayff Molecular Simulation of Layered and Nanoporous Materials and Their Aqueous Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, **125 (32)**, 17573-17589.
- Dauber-Osguthorpe, P., Roberts, V., Osguthorpe, D., Wolff, J., Genest, M., Hagler, A. (1988): Structure and energetics of ligand binding to proteins: Escherichia coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system. *Proteins Struct. Funct. Genet.*, **4 (1)**, 31–47.
- Galán, E. (1996): Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, **31**, 443–453.
- Giustetto, R., Chiari, G. (2004): Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction. *European Journal of Mineralogy* **16**, 521–532.
- Giustetto, R., Levy, D., Wahyudi, O., Ricchiardi, G., Vitillo, J.G. (2011): Crystal Structure Refinement of a Sepiolite/Indigo Maya Blue Pigment Using Molecular Modelling and Synchrotron Diffraction. *European Journal of Mineralogy*, **23**, 449–466.
- Heinz, H., Lin, T.-J., Kishore Mishra, R., & Emami, F.S. (2013): Thermodynamically Consistent Force Fields for the Assembly of Inorganic, Organic, and Biological Nanostructures: The INTERFACE Force Field. *Langmuir*, **29(6)**, 1754–1765.
- Hong, S.-H., Ndingwan, A.M., Yoo, S.-C., Lee, C.-G., Park, S.-J. (2020): Use of calcined sepiolite in removing phosphate from water and returning phosphate to soil as phosphorus fertilizer. *Journal of Environmental Management*, **270**, 110817.
- Hoover, W.G. (1985): Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, **31(3)**, 1695–1697.
- Kastritis, I.D., Kacandes, G.H., Mposkos, E. (2003): The palygorskite and Mg-Fe-smectite clay deposits of the Ventzia basin, western Macedonia, Greece. *Mineral exploration and Sustainable Development* **4**.
- Kypritidou, Z., Argyraki, A. (2018): A multi-site mechanism model for studying Pb and Cu retention from aqueous solutions by Fe-Mg-rich clays. *Clay Minerals*, **53**, 175–192.
- Largo, F., Haounati, R., Akhouairi, S., Ouachtak, H., El Haouti, R., El Guerdaoui, A., Hafid, N., Santos, D.M.F., Akbal, F., Kuleyin, A., Jada, A., Addi, A.A. (2020): Adsorptive removal of both cationic and anionic dyes by using sepiolite clay mineral as adsorbent: Experimental and molecular dynamic simulation studies. *Journal of Molecular Liquids*, **318**, 114247.
- Lazaratou C.-V., Panagiotras D., Panagopoulos G., Pospíšil M., Papoulis D. (2020): Ca treated Palygorskite and Halloysite clay minerals for Ferrous Iron (Fe+2) removal from water systems. *Environmental Technology & Innovation*, **19**, 100961.
- Lazaratou C.-V., Triantaphyllidou I.E., Spyridonos I., Pantelidis I., Kakogiannis G., Vayenas D.V., Papoulis D. (2021): NO_3^- -N removal from water using raw and modified fibrous clay minerals and their potential application as nitrogen fertilizers in hydroponic lettuce cultivations. *Environmental Technology & Innovation*, **24**, 102.
- Lazaratou C.-V. (2022): Integrated approach of raw and modified fibrous clay minerals application for nitrate and ammonium removal from water system. Ph.D. theses, University of Patras.
- Lazaratou, C.V., Triantaphyllidou, I.E., Pantelidis, I., Chalkias, D.A., Kakogiannis, G., Vayenas, D.V., Papoulis, D., (2022): Using raw and thermally modified fibrous clay minerals as low concentration NH_4^+ -N adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*, **29**, 17737–17756.
- Mavrikos A., Pospíšil M., Gianni E., Lazaratou C.-V., Pšenička M., Papoulis D. (2021): Interactions among TiO_2 and palygorskite revealed: Boost for stability of well-known photocatalyst. *Journal of Molecular Liquids*, **343**, 117678.
- Melka, K., Šťastný, M. (2014): Encyklopedický přehled jílových a příbuzných minerálů. ACADEMIA, Praha.
- Mu, B., Wang, A. (2016): Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 1274–1294.
- Murray, H.H., Pozo, M., Galán, E. (2011): An Introduction to Palygorskite and Sepiolite Deposits—Location, Geology and Uses. In: *Developments in Clay Science*. Elsevier, 85–99.

- Papoulis, D., Panagiotaras, D., Tsigrou, P., Christoforidis, K.C., Petit, C., Apostolopoulou, A., Stathatos, E., Komarneni, S., Koukouvelas, I. (2018): Halloysite and sepiolite –TiO₂ nanocomposites: Synthesis characterization and photocatalytic activity in three aquatic wastes. *Material Science and Semiconductor Process*, **85**, 1–8.
- Papoulis, D., Somalakidi, K., Todorova, N., Trapalis, C., Panagiotaras, D., Sygkridou, D., Stathatos, E., Gianni, E., Mavrikos, A., Komarneni, S. (2019): Sepiolite/TiO₂ and metal ion modified sepiolite/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and photocatalytic activity in abatement of NO_x gases. *Applied Clay Science*, **179**, 105156.
- Pérez-Sánchez, G., Galvão, T.L.P., Tedim, J., Gomes, J.R.B. (2018): A molecular dynamics framework to explore the structure and dynamics of layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, **163**, 164–177.
- Pšenička, M., Škoda, J., Pospíšil, M. (2020): Structural arrangement and properties of layered double hydroxide drug nanocarrier intercalated by sulindac and mefenamic acid solved by molecular simulation methods. *Applied Clay Science*, **189**, 105560.
- Rappe, A.K., and Goddard, W.A. (1991) Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, **95**(8), 3358–3363.
- Sun, H. (1998): COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**(38), 7338–7364.
- Uddin, M.K. (2017): A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, **308**, 438–462.
- Wells, B., Chaffee, A. (2015): Ewald summation for molecular simulations. *J.Chem. Theory Comput.*, **11** (8), 3684–3695.
- Wu, Q., Carlson, K., Cheng, Q., Wang, X., Li, Z. (2021): Interactions between Cationic Dye Toluidine Blue and Fibrous Clay Minerals. *Crystals*, **11**, 708.
- Yang, R., Li, D., Li, A., Yang, H. (2018): Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water. *Applied Clay Science*, **151**, 20–28.
- Yeniyol, M. (2012): Geology and mineralogy of a sepiolite-palygorskite occurrence from SW Eskişehir (Turkey). *Clay minerals* **47**, 93–104.
- Zhou, F., Yang, M., Liu, Y., Zhang, J., Gao, Y., Yan, C. (2022): Preparation of highly hydrophobic sepiolite for efficient oil removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, **338**, 111952.

HARMANECKÁ JASKYŇA – PERLA VELKÉ FATRY

Pavel Hájek^{1)*}, Martin Šťastný²⁾

¹⁾ Na Konečné 33, 720 00 Ostrava – Hrabová

²⁾ Geologický ústav AV ČR v.v.i., Rozvojová 269, 165 00 Praha 6

Abstrakt:

Harmanecká jeskyně představuje přírodní fenomén v oblasti národního parku Velká Fatra. Její velmi čistá a zachovalá krápníková výzdoba ji jednoznačně předurčuje jako přírodní zpřístupněnou, krasovou perlu národního parku. Předkládaná populárně naučná práce si všímá celkové charakterizace jeskynního systému, včetně pozorování vzorku stalaktitu z Dómu objevitele.

Klíčová slova: kras, jeskyně, krápníková výzdoba, stalaktit, stalagmit.

Úvod

Jeskyně se nachází nedaleko města Banská Bystrica. Vstupní prostor propastovitého, otevřeného dómu pojmenovaného místními obyvateli Izbica, byl znám velice dlouho. Jeskynní systém byl objeven v roce 1932 systematickou prací Michala Bacúrika. Za 14 dní překopal úzký otvor do sněhobílé síně Dóm objevitele. Následně městská rada v Banské Bystrici na popud městských lesů jeskyni v roce 1933 uzavřela. Další objevy prostor provedli v roce 1938 V. Kovalčík a O. Ondrušek. V průběhu války jeskyně sloužila jako úkryt pro zdejší obyvatele.

Jeskyně byla zaměřena v roce 1949 a zpřístupněna veřejnosti v roce 1950. Další pokračování podzemních prostor našli speleologové z Banské Bystrice v roce 1987. Z celkové známé délky 3123 m je zpřístupněno 1020 m. V jeskyni je průměrná teplota 5-6,4 °C a 94-97 % relativní vlhkosti.

Geomorfologie území

Jeskyně se nachází v dolině Harmance, severozápadně od Banské Bystrice, v jižní části pohoří Velká Fatra. Vchod do jeskyně je na severní straně vrchu Kotolnica v nadmořské výšce 821 m a 260 m nad dnem doliny. Vrch Kotolnica představuje část karbonátového (chodského) příkrovu jaderného fatranského pohoří na hranici vulkanického pohoří Kremnických vrchů.

Geologie a vývoj jeskyní s pozorováním vzorku

Jeskyně je vytvořena ve velmi čistých druhohorních středně triasových, tmavošedých gutensteinských vápencích chočského příkrovu podél tektonických poruch S-J směru. Místa se uplatnily i mezivrstevní plochy. Dosahuje délky kolem 3000 m a vertikálně asi 75 m výšky. Kromě mohutných zřícených prostor (Dóm pagod, Vysoký dóm **Obr. 1.**) se zde vyskytují horizontální a šikmé chodby s nepravidelným tvarem bez typických znaků říční modelace. Zastoupeny jsou i spirálovité a méně řířivé propasti. Tento fakt poukazuje na fosilní charakter jeskyně.

Jeskynní prostory vznikly korozní činností pomalu proudící až stagnující vody, když byly úplně zaplaveny. Smíšenou korozi a pomalou konverzí vody se vytvářely nepravidelné a oválné prohlubeniny. Po následném poklesu hladiny podzemních vod, byly prostory zaplaveny jen

částečně. Doba vytváření prostor pravděpodobně souvisí s pravěkým přítokem vod z okrajově hraniční vulkanické oblasti Kremnických vrchů. Na tento jev poukazují obsahy splavených sedimentů a vytváření zarovnaného povrchu v třetihorách. Poté se původně oválné prostory destruovaly a namodelovaly řícením stropů a stěn. Touto činností se vytvářely výplavové kužele, kupy a valy.



Obr. 1. Charakter vysokých řítivých dómů a vysokých pagod v Harmanecké jeskyni. Foto P. Hájek.

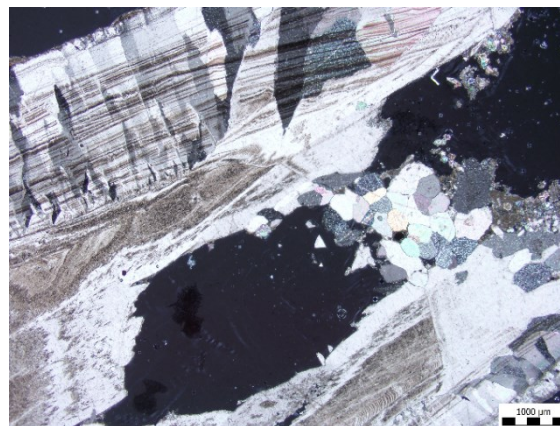
Korozní činností prosakujících atmosférických vod pak vznikly úzké a puklicovité chodby a komíny. Se zmíněnou korozní činností je spjat i vznik a bohatý výskyt měkkého bílého sintru. Významné jsou i vzniklé pagodovité stalagmity, nástěnné vodopády, záclony a sintrová jezírka (kamenná váza). Velmi významné jsou i pagody vysoké až 12 m s průměrem 3 m. Na složitý vývoj jeskyně i její výzdoby ukazuje i rozbor stalaktitu z Dómu objevitele. Na obrázcích jsou dobře viditelné struktury související s tektonickým porušením a působením skapové korozní vody a její následné obnovy v několika fázích. Můžeme pozorovat i mnohé nesourodé nárůstové fáze kalcitové hmoty s uzavíráním středového skapového kanálku. S obnovením krasového procesu můžeme pozorovat i následnou rekrystalizaci znovu obnovení tvorby kalcitové hmoty. To vše nasvědčuje na velmi složité tektonické a korozní děje jeskynního systému v průběhu vzniku zkoumaného krápníku viz **Obr.2,3**.

Závěr

Harmanecká jeskyně představuje fosilní stádium systému. V současné době tedy už nefunguje rozšiřování jeskynních prostor pomocí tekoucích vod, ale probíhá již pouze koroze pomocí atmosférických srážkových vod. Nicméně krápníková výzdoba charakterizuje veškeré změny všech procesů v jeskyni, jak potvrdilo zkoumání stalaktitu z Dómu objevitele. Jeskyně je jednou ze 14 zpřístupněných jeskyní na Slovensku ve správě SSJ se sídlem v Liptovském Mikuláši a ročně ji navštíví mnoho tuzemských i zahraničních turistů.

Poděkování

Autoři děkují výzkumnému záměru VOZ67985831 a dále paní J. Jabůrkové za zhotovení výbrusů.



Obr. 2. Uzavírání a rekrystalizace skapového kalcitu krápníčku. Polarizační mikroskop. Foto M. Šťastný.



Obr. 3. Tektonické porušení přírůstových zón kanálku kalcitovou hmotou krápníčku. Polarizační mikroskop. Foto M. Šťastný.

Použitá literatura

- Bella P. (2011): Přírodní krásy Slovenska-Jaskyne, Dajama, Bratislava.
- Droppa A. (1973): Slovenské jaskyne, Osveta, Martin.
- Jákal J. a kol. (1982): Praktická speleológia, Osveta, Martin.
- Jákal J., Kortman L. (1987): Jaskyne a jaskyniary, Osveta, Martin.
- Přecechtělová G. (2014): Projevy mladé tektoniky na jeskyních výplních javoříčského krasu, Bc. Práce PŘF UP Olomouc.
- www.ssj.sk (webové stránky správy slovenských jaskýň).

10. STŘEDOEVROPSKÁ JÍLOVÁ KONFERENCE

Jubilejní 10. Středoevropská jílová konference se uskutečnila v Polsku na zámku Klicków ve dnech 11.9. – 15.9. 2022. <https://mecc20.pl/home/>

Konference se konala v Polsku na zámku Klicków a byla organizována Polskou jílovou skupinou. Předsedou organizačního výboru byl prof. Czesław August a vědeckého výboru prof. Jan Środoń.

Na konferenci byly předneseny následující plenární a oceněné přednášky:

George Brown Lecture:

Sabine Petit, Alain Decarreau, Brian Grégoire & Eric Ferrage:

Generalized relationships between the ionic radii of octahedral cations and the *b* crystallographic parameter of clay and related minerals

Juraj Bujdák:

Playing with dye molecules in hybrids with clay minerals to achieve photofunctionality

Goran Durn:

Weathering processes and formation of red polygenetic soils and paleosols on hard carbonate rocks: a multiproxy approach (Northern Adriatic, Croatia)

Arkadiusz Derkowski:

The quest of proton and deuteron: hydrogen position and reactions in clay minerals

Marek Osacký, M. Geramian, Q. Liu, D.G. Ivey, Y. Bai & T.H. Etsell:

The effect of clay minerals on non-aqueous bitumen extraction from Alberta oil sands

Plenární přednáška doporučená českou jílovou společností:

Jakub Matusik:

Kaolinite madness - 1:1 layered structure which reveals its potential for synthesis of next generation materials

V 15 různých tematických sekcích bylo odpřednášeno 50 krátkých sdělení a prezentováno 28 posterů.



Obr. 1. Účastník prof. Dr. František Kovanda, CSc. při své prezentaci



Obr. 2. Účastnice z ČR na MECC v Klickowě. Zleva Grażyna Simha Martynková, Věra Valovičová, Karla Čech Barabaszová, Sylva Holešová

Speciální sekce byla věnována výuce jílu v jednotlivých zemích Visegrádské čtyřky (V4). Byli jsme seznámeni s náhledy na výuku, formou výuky, přednáškami a odhadem budoucího vývoje, kde se ukazuje kritický nedostatek nových studentů. Byly zvažovány možnosti vzájemných spoluprací pro získání více zájemců o jílové materiály. Konference a výuková sekce byla podpořena grantem z V4. Do programu byl dále začleněn velmi pěkný informativní workshop s tématem molekulárních simulací: *“Molecular modeling of clay minerals’ interactions with molecules”* který vedl Marek Szczerba a Paweł Ziemiański. Z České republiky bylo 12 účastníků z celkových 88.

Pro účastníky byly připraveny dvě exkurze, jednak do kaolinitového a halloysitového lomu a dále do měď obsahující černobřidlicového dolu (Kupferschiefer).

Na zasedání zástupců jílových skupin bylo dohodnuto, že 11. Středoevropská jílová konference se uskuteční v září roku 2024 v České republice, v Plzni.



Obr. 3. Společné foto účastníků MECC.

Rád bych zde poděkoval organizátorům, že i přes veškeré covidové potíže, omezení, dvouletý

posun a souběh mnoha letošních odsunutých konferencí se jim zdařilo zorganizovat a připravit výbornou konferenci v překrásném prostředí zámku Klicków s perfektním zázemím, jídlem a ubytováním pro všechny účastníky konference. Věřím, že po všemožných omezeních bylo pro všechny z nás skvělé se s přáteli a kolegy znovu setkat osobně.

Miroslav Pospíšil

17. MEZINÁRODNÍ JÍLOVÁ KONFERENCE 2021 (17. ICC 2021)

Ve dnech 25. - 29. 7. 2022 organizovala Clay Science Society (Turecko) ve spolupráci s The Clay Minerals Society (USA) 17. mezinárodní jílovou konferenci 2021 (17. ICC 2021) v Istanbulu v Turecku. Konference se konala v hotelu Hilton Istanbul Maslak.

Vědecký program 17. ICC 2021 spojil, stejně jako každé čtyři roky, vědce z různých oborů souvisejících s jíly a jílovými minerály. Program se skládal z částí ústních a posterových prezentací a hlavních řečníků. Kromě tematických sekcí se uskutečnily předkonferenční workshopy, včetně dvoudenního AIPEA – ASYS a jednodenního CMS workshopu. Po konferenci byly organizovány exkurze za účelem návštěvy tureckých ložisek jílu a jejich průmyslového využití. Společenský program zahrnoval návštěvy historických míst, nákupy tradičních předmětů a sdílení bohatství a rozmanitosti turecké kuchyně.

Zajímavé příspěvky budou jistě publikovány v některém periodiku zabývajícím se jíly.

Bohužel konference se z České republiky nikdo nezúčastnil, a tak nemohlo být podáno přímé svědectví z místa konání.

Podle materiálů ICC 21 zpracoval Martin Šťastný

VÝBOR AIPEA

Na 17. mezinárodní jílové konferenci (ICC) 2022, která se konala v Istanbulu v Turecku ve dnech 25.-29. 7. 2022 byl zvolen nový výbor AIPEA na další období (2022-2025).

Současný výbor pracuje ve složení:

Dr. Bruno Lanson, President & Chair Nomenclature Committee



ISTerre | Université Grenoble Alpes
CS 40700 – Grenoble Cedex 9, FR-38058 – **France**
Email: president@aipea.org

Prof. Chun Hui ZHOU, Vice President & Chair ICC Advisory Committee



College of Chemical Engineering Zhejiang
University of Technology (ZJUT)
Hang Zhou, 310032, Zhe Jiang, China
QYIM-ZJUT Joint Research Center for Industrial
Minerals
Qing Yang Institute for Industrial Minerals (QYIM)
You Hua Township, Qing Yang County, 242804
An Hui, **China**
E-mail: clay@zjut.edu.cn chc.zhouvaliyun.com

Dr. Reiner DOHRMANN, Past-President



Technical Mineralogy, Sedimentology
State Authority of Mining, Energy and Geology
(LBEG)
Federal Institute for Geosciences and Natural
Resources (BGR)
Stilleweg 2 - D-30655 Hannover, **Germany**
E-mail: webmaster@aipea.org

Prof. Peter RYAN, Secretary General



Middlebury College Department of Geology
McCardell Bicentennial Hall 429 - Middlebury, VT
05753 **USA**
E-mail: pryan@middlebury.edu

Dr. Alberto Lopez Galindo, Treasurer



Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Director
CSIC - Universidad de Granada

Av.da de las Palmeras- 18100 Armilla (Granada)
Spain
Email: alberto@ugr.es

Prof. Cliff T. JOHNSTON, Councillor (2 nd term)



Department of Agronomy Department of Earth,
Atmospheric, and Planetary Sciences Purdue
University
915 W. State Street – West Lafayette, Indiana
47907, **USA**
E-mail: cliffjohnston@purdue.edu

Dr. Tanya Peretyazhko Councillor (1st term)



Jacobs, NASA-Johnson Space Center
2101 NASA Parkway, Houston, TX 77058
USA
Email: *contact webmaster@aipea.org*

Dr. Erzsébet Harman-Tóth Councillor (1st term)



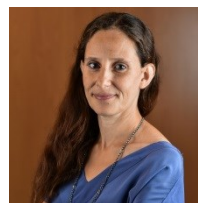
Eötvös Museum of Natural History
Pázmány Péter sétány 1/c
Budapest, H-1117
Hungary
Email: *contact webmaster@aipea.org*

Dr. Samar Chandra Datta Councillor (1st term)



B502, Meera Bagh, Paschim Vihar
New Delhi – 110063
India

Dr. Adi Radian Councillor (1st term)



Laboratory of Soil and Environmental Chemistry
Faculty of Civil and Environmental Engineering
Technion, Haifa 3200003
Israel
Email: *contact webmaster@aipea.org*

Prof. Tsutomu Sato Councillor (1st term)



Laboratory of Environmental Geology
Faculty of Engineering
Hokkaido University
Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo 060-8628
Japan
Email: *contact webmaster@aipea.org*

Dr. Jeanne B. PERCIVAL, Chair Teaching Committee



Geological Survey of Canada - Natural Resources
Canada
601 Booth Street, Ottawa - Ontario K1A 0E8,
Canada
E-mail: jeanne.percival@canada.ca

Dr. Saverio FIORE, Chair Hazardous Minerals Committee & Webmaster



Microminerals, Health & Environment Research
Group, Head Institute of Methodologies for
Environmental Analysis National Research Council

of Italy c/o Department of Earth &
Geoenvironmental Sciences
Via Orabona. 4 - 70125 Bari, Italy
E-mail: saverio.fiore@cnr.it

**Dr. Liva Dzene Chair Early Career Clay
Scientists Committee**



Institute of Material Science of Mulhouse
CNRS UMR 7361
Mulhouse Cedex France
Email: contact_webmaster@aipea.org

Prof. Stephen Hillier Representative of 18th ICC



The James Hutton Institute
Craigiebuckler
Aberdeen AB15 8QH
Scotland UK
Email: contact_webmaster@aipea.org

Martin Šťastný podle webových stránek AIPEA

**2nd CENTRAL EUROPEAN ISTRO
CONFERENCE AND 8th INTERNATIONAL
CONFERENCE OF THE CZECH ISTRO
BRANCH**

Tématem mezinárodní konference, kterou pořádala česká pobočka ISTRO v Brně ve dnech 6.-8. 9. 2022 bylo „Trends and challenges in soil-crop management“. Jednání probíhalo v blocích Soil health assessment, Soil management, Sustainable crop production adopted to climate change a Precision agriculture. Níže je uveden seznam přednášek a posterů.

Klíčové přednášky

B. Šarapatka, J. Frouz: *The influence of erosion on the quality of chernozem soils and crop yield*

- I. Šimkovic, S. Ihnačáková, A.J. Hamerníková: *Aggregate stability in agricultural soils of Danubian lowland*
- A. Deubell, S. Gille: *Long-term effects of conservation tillage on chemical, physical and biological soil properties*
- J. Zsembeli, G. Tuba, G. Kovács, L. Sinka, P. Nagy, A. Rivera-Garcia, C. Nyaboke: *Soil related environmental considerations of farmers in the Great Hungarian Plain*

Přednášky

- M. Madaras, M. Mayerová, M. Stehlík, A. Czakó: *Measurement of stability of soil aggregates by optical methods*
- G. Barančíková, Š. Koco, J. Makovníková, R. Skalský, J. Halas, J. Kobza: *Topsoil organic carbon content in agricultural land of Slovakia*
- M. Mayerová, M. Stehlík, M. Madaras, T. Šimon, A. Czakó: *Effects of biogas digestate on soil aggregate stability and water infiltration*
- J. Křen, M. Koubová, M. Rábek, T. Dryšlová, M. Mayerová: *Influence of acidification caused by ammonium sulphate application on the stability of soil aggregates*
- M.M. Ardestani, J. Frouz: *Comparing the effect of botanical species, historical and modern cultivars of barley (Hordeum vulgare L.) supported by mineral or organic fertilizer on soil chemical and microbial properties*
- J.A. Ocaña Reyes, O. Zelarayán Muñóz, J. Albertengo: *Impacts of the conservation and traditional agriculture on soil properties and corn production in Junín – Peru*
- H. Kusá, P. Růžek, R. Vavera, M. Káš, D. Kyncl, P. Čáp: *Soil protection technologies for growing maize on sloping lands*
- G. Mühlbachová, P. Růžek, H. Kusá, R. Vavera, M. Káš: *Effect of different soil tillage practices on CO₂ emissions under different weather conditions*
- A. Čížková, P. Burg, V. Mašán, P. Zemánek: *Evaluation of the influence of mulching materials on soil moisture in the inter-row of vineyards*
- J. Roger-Estrade: *Conservation agriculture: opportunities and challenges for European agriculture*
- I. Jug, B. Đurđević, B. Brozović, G. Kanižai Šarić, D. Jug: *Effect of conservation agriculture on soil quality under climate change*
- J. Rosner, K. Rosner, A. Klik: *Conservation tillage systems in Austria - prevention of soil erosion*
- B. Le Rumeur: *MIP technology for a sustainable improvement of soil fertility*
- J. Křen, M. Koubová, T. Dryšlová, M. Rábek, M. Madaras: *Influence of locality, year and sampling term on the stability of soil aggregates under different tillage*
- J. Tyburski, M. Marks: *Simplification in soil tillage on farms located in North-Eastern Poland with particular emphasis on organic farming - farmer's perspective*

- J. Bohuslav, D.M. Seserman, K.C. Kersebalum, M. Madaras, M. Trnka, P. Hlavinka, Z. Žalud: *Model calibration for simulating soil organic carbon in long-term field experiments in the Czech Republic*
- V. Smutný, M. Rábek, P. Elzner: *The effect of cover crops and different soil tillage on yield of grain maize*
- S. Šeremešić, M. Rajković, S. Milić, Ž. Dolijanović, I. Dalović, B. Vojnov: *The response of soybean yield to different cropping pattern in a long-term experiment on chernozem*
- S. Kalenska, L. Garbar, N. Novytska, R. Fediv, V. Kalenskyi, D. Suhina: *Challenges to crop production and ways to solve them*
- A. Kastelliz, R. Nolz: *Results of experiments in soil cultivation and irrigation*
- V. Horáková, M. Tláškal: *Grain protein deviation in winter wheat varieties tested in the Czech Republic over the period 1998-2021*
- P. Robotka, M. Poláková: *Sustainable agriculture and the role of intercrops*
- P. Smutná, N. Frantová, J. Volmann: *Gregor Mendel and his legacy to agriculture*
- V. Lukas, P. Širůček, L. Neudert, J. Mezera, J. Ebl: *Mapping the spatial heterogeneity of arable fields from crop yield records and remotely sensed data*
- J. Ebl, A. Knitl, M. Brtnický, P. Širůček, J. Mezera, V. Smutný, V. Lukas: *Assessment of the effect of optimized field plot size on the crop yield*
- M. Kroulík: *Modification of tillage technologies for wide row crops*
- Posterové prezentace**
- K. Boturová, L. Pospíšilová, L. Sedlák, J. Prudil: *Dynamic of selected physical, chemical and biological parameters as affected by water erosion*
- B. Ďurđević, I. Jug, B. Brozović, V. Vukadinović, D. Hackenberger Kutuzović, B. Hackenberger, D. Jug: *Acid soils CO₂ respiration under conservation tillage, different fertilization and liming*
- T. Hammerschmidt, J. Holatko, O. Latal, A. Kintl, A. Mustafa, M. Brtnický: *Effect of long-term digestate application on soil quality of permanent grassland*
- S. Ihnačáková, A.J. Hamerníková: *Impact of different land-use on aggregate stability of soils in the viticulture region in The Little Carpathians Mountains*
- J. Jedlička, F. Voldán, L. Čechová, Z. Kozáková, J. Šimečková, F. Krčma: *The effect of plasma activated water application on physical chemical soil properties*
- M. Kalina, M. Trudicova, J. Hajzler, L. Kubikova, V. Enev, J. Svec: *The effect of pyrolysis temperature and the origin of source biomass on the properties of biochar produced for the application in agriculture as a soil conditioner*
- J. Plisková, P. Nerušil, L. Pospíšilová, L. Menšík: *The effect of permanent grassland fertilization on the state of soil organic matter and nutrients in Haplic Luvisol*
- L. Pospíšilová, K. Boturová, L. Sedlák, J. Prudil, L. Menšík: *Soil organic matter quality and microbial activity as affected by ameliorative liming*
- L. Skinulienė, V. Bogužas, V. Steponavčienė: *The long-term influence of different crop rotations on soil hydrophysical properties in winter rye*
- V. Steponavčienė, V. Bogužas, L. Skinulienė: *Soil organic carbon as reflected by long-term complex measures*
- M. Vašinka, B. Badalíková, L. Pospíšilová, J. Prudil: *Effect of grape pomace compost application on selected parameters of soil properties*
- B. Brozović, I. Jug, B. Ďurđević, B. Stipešević, M. Ravlić, D. Jug: *Weediness of maize in conservation tillage systems under climate change conditions*
- T. Dryšlová, B. Procházková, V. Smutný, P. Hledík: *The quality of organic matter under cereals stands in the long-term field experiment*
- I. Jug, B. Ďurđević, B. Brozović, V. Vukadinović, L. Bertić, B. Stipešević, D. Jug: *Effects of conservation tillage on maize yield*
- P. Nerušil, D. Kinck, L. Hlisenkovský, J. Srbek, A. Šedek, L. Menšík: *Growing of maize (yields, forage quality, erosion) using a narrow row of 37.5 cm*
- L. Neudert, M. Rábek, P. Elzner, T. Dryšlová, L. Porčová, S. Hejduk, P. Nerušil, A. Šedek, P. Daněk, V. Smutný: *Biomass production of inter-row seeding cover crops and the effect on yield of maize*
- J. Prudil, L. Pospíšilová, T. Dryšlová, K. Boturová, L. Sedlák, V. Smutný: *The effect of crop rotation, tillage and nitrogen fertilization on soil organic matter content and its quality*
- Š. Sovová, V. Enev, L. Kubíková, M. Kalina: *Sequential chemical fractionation as a tool for biochar organic matter characterization*
- M. K. Uyguntüz, E. Aykas, Ç. Örün: *Row cleaner coulter disc performance effects on no-till pneumatic precision direct seeding machines*
- V. Vlček, L. Sedlák, L. Pospíšilová, J. Prudil, B. Badalíková: *Differences in nutrient availability and microbial activity in erosive and accumulation areas of Chernozems and Cambisols*
- R. Asawapaisankul, K. Saijaphan, W. Rattanapichai, R. Sermsak, V. Lukas, K. Klem: *Assessment of rice nitrogen uptake using UAV multispectral imagery*
- T. Dryšlová, V. Smutný, J. Křen, B. Procházková, M. Rábek: *The grain yields of cereals in the long-term field experiment in Žabčice*
- L. Menšík, L. Hlisenkovský, P. Nerušil, E. Kunzová: *The effect of soil-climate conditions and fertilizer treatment on maize yield and quality*
- I. Horniaček, J. Mezera, V. Lukas, R. Duffková, J. Ebl, V. Smutný: *Evaluation of winter wheat*

nitrogen status by multispectral unmanned aerial survey

- M. Houšť: *The effect of growth regulators application on the yield and economy of poppy cultivation*
- A. Kintl, J. Smeringai, M. Brtnický, T. Hammerschmiedt, J. Sobotková, I. Huňady, J. Elbl: *Possible use of mixed cropping system composed of Zea mays and Phaseolus vulgaris for phytoremediation and theoretical methane yield*
- Z. Kubíková, H. Hutyrová, H. Smejkalová: *Differences in the ripening of two clover species and the effect of pre-harvest treatment*
- G. Kurtešová, I. Raimanová, P. Svoboda, J. Haberle, M. Moulík, J. Vollnerová: *Cultivar difference in the nitrate uptake ability of wheat at different temperature conditions*
- V. Lukas, L. Neudert, J. Mezera, P. Širůček, V. Voda: *Optimization of crop management practices by smart farming technologies for small and medium-sized farms*
- M. Moulík, I. Raimanová, P. Svoboda, G. Kurešová, J. Haberle: *Effect of drought and irrigation after flowering on yields of winter wheat, spelt wheat and einkorn wheat*
- L. Porčová, M. Rábek, V. Smutný: *Comparison of aboveground biomass production of selected varieties of forage sorghum*
- M. Šimić, V. Dragičević, M. Brankov, Ž. Dolijanović, B. Kresović, M. Tolimir: *Conservation tillage systems could increase maize resilience to climate change*

Závěrečný den konference byl věnován exkurzi, jejíž součástí bylo předvedení zemědělských strojů pro orbu, prezentace polního pokusu a návštěva Muzea kočárů.

Další informace lze najít na
http://istro.cz/soub/2022/CESTRO_2022_final.pdf,
http://www.istro.cz/soub/2022/Book_of_abstracts_CESTRO_2022_Brno.pdf a
http://www.istro.cz/soub/2022/Report_CESTRO_2022.pdf.

Anna Žigová, zigova@gli.cas.cz

PEDOLOGICKÉ DNY 2022

Cílem konference, která se konala ve dnech 12.–14. 9. 2022 na Technické univerzitě Zvolen, bylo prezentovat výsledky výzkumu v pedologii na téma „Monitoring a detailný výskum pôdných vlastností ako účinný nástroj manažmentu a ochrany pôdy“. Jednání probíhalo v následujících blocích: Výskum a monitoring lesných pôd vo väzbe na prírodné a antropogénne disturbance, Detailný výskum a monitoring poľnohospodárskych pôd, Využívanie inovatívnych prístupov a metód pri výskume a monitoringu pôd, 60. rokov VÚPOP a v anglickom jazyku na ľubovoľnú tému. Přehled přednášek a posterů je uveden dále.

Klíčové přednášky

- P. Pavlenda: *Monitoring lesných pôd na Slovensku ako súčasť monitoringu lesných ekosystémov*
- V. Šrámek, L. Borůvka, K. Komprdová, R. Vašát, M. Sánka, O. Sánka, K. Neudertová Hellebrandová, V. Fadrhonsová, J. Čechmánková: *Mapování stavu lesních půd v České republice na základě dat půdních průzkumů z let 2000 - 2019*
- Jozef Kobza: *Monitoring ako základný prostriedok pre ochranu a využívanie poľnohospodárskych pôd Slovenska*
- J. Kapička, D. Žížala, F. Pavlík, I. Novotný: *Monitoring eroze zemědělské půdy v ČR*

Přednášky

- E. Gömöryová, V. Pichler, J. Merganič, M. Homolák, P. Fleischer: *Zmeny pôdných vlastností pozdĺž výskového transektu v subarktickej oblasti Putoranskej plošiny*
- P. Šamonil, P. Daněk, D. Püntener, J. Jaroš, V. Tejnecký, O. Drábek, M. Egli: *Půdy extrémně druhově bohatých luk: srovnávací studie z České republiky, Rumunska a Ukrajiny*
- J. Tómes, P. Fleischer, P. Fleischer ml.: *Pôdna respirácia v horskom smrekovom ekosystéme po prírodnej disturbance*
- P. Samec, G. Tomášová, M. Horáček, M. Kučera: *Prostorová závislosť bazické saturácie na zrnitosti a chemickom zložení lesných pôd v individuálnom alebo typologickom členení*
- M. Bošeľa, P. Fleischer, E. Gömöryová, J. Vido, P. Nalevanková, P. Marčíš, J. Rybár, J. Škvarenina, M. Homolák: *Pôdna respirácia v smrekovej monokultúre a zmiešanom bežásahovom lese: testovacia lokalita v rámci projektu H2020 HoliSoils*
- B. Juráni: *Fragipanový horizont na Slovensku*
- M. Kromka, J. Čurlík: *Predhorská a geochemická zonálnosť pôd na sprašiach Podunajskej nížiny*
- Z. Janoušek, M. Mistr, I. Novotný, J. Kapička: *Mapa erozně ohrožených ploch se zohledněním zemědělské produkce v období 2016–2021*
- B. Šarapatka, M. Bednář: *Jak ovlivňují erozní procesy půdní vlastnosti černozemí a výnosy plodin?*
- D. Žížala, R. Minařík: *Nové mapy půdních vlastností zemědělských půd ČR*
- V. Papaj, J. Holub, M. Janoušek, T. Vojtěchovský: *Zpřítomnění historických půdních dat*
- J. Skála, A. Ačasova, R. Minařík, D. Žížala, R. Vácha: *Hodnocení relačních vztahů mezi extrakcemi stopových prvků jako podklad pro zlepšení prediktivního mapování jejich obsahu v půdě*
- L. Menšík ml., T. Syrový, A. Hamáček, L. Kubáč, L. Menšík st., R. Vík, S. Pretl, J. Čengery, K. Vaněk, L. Syrová, P. Nerušil, E. Kunzová, L. Pfeifer: *SmartField - systém sběru teplotních a vlhkostních dat pro podmínky precizního zemědělství na principu Internetu věcí (IoT)*

- R. Minařík, D. Žížala, J. Skála, M. Kraus, V. Lukas: *Návrh vzorkovací sítě pro cílenou aplikaci hnojiv pomocí prostorového shlukování*
- R. Kanianska, J. Varga, N. Benková, J. Ševčíková, M. Masný, M. Kizeková, L. Jančová: *Výskum kontaminácie aluviálních pôd*
- L. Pavlů, T. Zádorová, V. Tejnecký, S. Thai: *Možnosti využití infračervené spektroskopie ve střední oblasti při studiu půdních vlastností postižených vodní erozí*
- A. Nikodem, R. Kodešová, M. Fér, A. Klement, K. Bahenská, V. Penížek, T. Zádorová: *Dlouhodobý vliv vodní eroze půdy na hydrofyzikální vlastnosti půd v černozemní oblasti*
- M. Fér, R. Kodešová, A. Klement, A. Nikodem, J. Hružová, V. Tejnecký, V. Penížek, T. Zádorová: *Využití magnetické susceptibility pro identifikaci půdních vlastností v oblastech*
- L. Borůvka, I. Galuškova, L. Pavlů, V. Penížek, A. Gholizadeh: *Moderní metody průzkumu a hodnocení půd v rámci evropského projektu EJP SOIL*
- O. Vindušková, G. Deckmyn, S. Reynaerts, K. Vancampenhout, J. Frouz, H. De Boeck, H. Asard, G. Beemster, K. Laukens, E. Verbruggen, I. Nijs: *The impact of persistent precipitation regimes on soil properties: insights from a grassland mesocosm experiment*
- J. Sobocká, M. Saksa, J. Feranec: *Pedo-urban complex as a base for soil mapping technique in urban areas*
- K. Alibekova, D. Rakhmanov, B. Šarapatka, M. Bednář, V. Kamkin, A. Aldungarova: *The influence of groundwater with higher salt content on soil and agricultural production*
- D. Rakhmanov, K. Alibekova, B. Šarapatka, J. Černohorský, P. Hekera, S. Abeuov: *A study of the salinity of different types of agricultural soils in the Pavlodar region, Kazakhstan*
- P. Šamonil, P. Daněk, J.A. Lutz, K.J. Anderson-Teixeira, J. Jaroš, J.D. Phillips, A. Rousová, D. Adam, A.J. Larson, J. Kašpar, D. Janík, I. Vašíčková, E. Gonzalez-Akre, M. Egli: *Tree mortality may drive landscape formation and soil evolution: comparative study from temperate forests*
- Posterové prezentace**
- V. Fadrhonsová, V. Šrámek, R. Novotný, V. Tejnecký, M. Valtera: *Změny v lesních půdách na holinách po kůrovcové kalamitě - představení předběžných výsledků*
- M. Kašiar, M. Homolák: *Dynamika půdnej vody pri rôznych režimoch lesného hospodárenia ako indikátor poskytovania ekosystémových služieb lesov*
- A.J. Hamerníková, S. Ihnačáková: *Vplyv procesu zmačania-vysušovania na pretrvávajúce vodoodpudivosti lesných pôd Tematínskych vrchov*
- M. Balogová, S. Nosalj: *Rozklad celulózy v acidifikovanom pôdnom prostredí na lokalite Šobov*
- S. Ihnačáková, A.J. Hamerníková: *Vplyv rôzneho využívania vinohradníckych pôd na stabilitu agregátov*
- J. Šimečková, V. Vlček, J. Sedláček: *Monitoring půd v oblasti Hranického krasu*
- A. Žigová, M. Šťastný, P. Mikysek: *Mineralogické složení půd na spraších a sprašových hlínách v severní části Českého masivu*
- D. Šrank, N. Polláková, J. Chlupík, J. Horváthová, P. Čančová, V. Šimanský: *Biouhlíkové substráty ako nástroj zlepšovania pôdných vlastností a úrod pestovaných plodín v textúrne odlišných pôdach*
- J. Konečná, P. Karásek, E. Nováková, T. Halešová, M. Pochop: *Monitoring vybraných látek v povodí nádrže Němčice*
- B. Ilavská, D. Orságová: *Výkon odborných činností Pôdnej služby*
- J. Vopravil, M. Poruba, L. Kohoutová, T. Kheř, A. Veselý, J. Šmejkal: *Inovace bonitačního systému půd v České republice*
- S. Javoreková, J. Maková, J. Medo: *Mikrobiologické indikátory ako parameter na hodnotenie kvality a zdravia v ornej pôde pôdnych typov hnedozem a černozem*
- P. Formánek, D. Heřmanovská, P. Duffek, O. Holubík, A. Veselý, L. Andrová: *Změny půdních vlastností 10 let po zalesnění zemědělsky využívané půdy*
- M. Čierniková, Z. Feketeová, I. Vykouková: *Aktuálny stav lužných lesov v Podunajských Biskupiciach z hľadiska pôd a vegetácie*
- G. Barančíková, Š. Koco, J. Halas, J. Vilček, J. Kobza: *Využitie údajov monitoringu pôd pri validácii modelu RothC-26.3 na regionálnej úrovni*
- B. Pálka, J. Makovníková, M. Širáň: *Hodnotenie potenciálu agroekosystémovej služby - regulácie odnosu pôdy*
- J. Makovníková, B. Pálka, M. Širáň: *Zmeny potenciálu regulačných ekosystémových služieb na pôde využívanej na pestovanie rýchlo rastúcich drevín na energetické účely*
- P. Kenderessy, J. Kollár, A. Palaj: *Evolution of some soil properties on the sites of former vineyards (Small Carpathian Wine region, SW Slovakia)*
- J. Podhrázská, P. Kučera, P. Karásek, M. Pochop: *Projevy eroze v mimovegetačním období*
- V. Vlček, V. Lukas, L. Pospíšilová, J. Elbl: *Změny v klasifikaci vlivem vodní eroze z pohledu WRB a TKSP, případová studie*
- M. Kunkelová, E. Tobiašová, J. Sakáč: *Vplyv obhospodarovania pôdy na vybrané vlastnosti pôdy ovplyvňujúce jej produkčnú schopnosť*
- E. Tobiašová, M. Kunkelová, J. Sakáč: *Vplyv spôsobu obrábania pôdy na pôdny organický*

uhlík ako dôležitý ukazovateľ produkčnej schopnosti pôdy

- L. Sedlák, J. Prudil, S. Basu, L. Pospíšilová:** *Vliv hladiny podzemní vody na půdní vlastnosti a ekosystém lužního lesa*
- L. Pospíšilová, K. Boturová, J. Prudil, L. Sedlák:** *Změny vybraných chemických vlastností černozemí vlivem vodní eroze*
- B. Houšková:** *Polnohospodárska prax a nové pôdne iniciatívy*
- J. Sobocká, K. Kováčová:** *Projekt EJP SOIL - K udržateľnému a klimaticky inteligentnému manažmentu poľnohospodárskych pôd*
- Š. Koco, R. Skalský, G. Barančíková:** *Automatizácia modelu RothC-26.3 pre potreby modelovania zmeny v zásobách pôdneho organického uhlíka v egiónej mierke*
- J. Čechmáňková, V. Horváthová, P. Duffek, J. Skála, R. Vácha:** *Potenciál aplikácie syrovátkových xerogelů pro zlepšování půdních vlastností*
- E. Kunzová, L. Menšík, L. Hlisnikovský, P. Nerušil:** *Možnosti stanovení rizikových prvků v půdě pomocí blízké infračervené spektroskopie (NIRS)*
- A. Hrabovský, Z. Feketeová, M. Čierniková:** *Vplyv vodoodpudivosti na infiltráciu vody do pôd s rôznym využívaním v okolí mesta Modra*
- J. Čurlík, V. Piš:** *Niektoré aspekty migrácie prvkov v pôdach a v krajine*
- B. Badalíková, M. Vašíňka, P. Burg, V. Mašán:** *Význam zapravování kompostu do půdy v sadech na zlepšení půdních fyzikálních vlastností*
- A. Palaj, P. Kenderessy, J. Kollár:** *Spôľahlivosť využitia fytoindikačných metód pôdnej vlhkosti travinno-bylinnej vegetácie v katastri Liptovskej Tepličky*
- M. Bednář, B. Šarapatka, P. Netopil:** *Možnosti použití prostorových agentně založených modelů pro studium erozně akumuláčních procesů s využitím distribuce ¹³⁷Cs v půdě*
- J. Kratina, M. Rozkošný, H. Hudcová, O. Holubík, M. Šereš:** *Přínos extenzivní stabilizace čistírenských kalů pro jejich využití jako hnojiva*
- J. Šimečková, Z. Kozáková, F. Krčma:** *Vliv aplikace plazmatem aktivované vody na půdní vlastnosti*
- N. Polláková, J. Chlupík, V. Šimanský:** *Obsah a kvalita organickej hmoty v pôde znehodnotenej úletmi z magnezitových závodov*
- F. Polák, O. Drábek:** *Vplyv humínových kyselín na interakciu mikroskopickéj huby Aspergillus niger a pôdnych minerálnych fáz hliník*

Poslední den konference byl věnován terénní exkurzi. V rámci monitoringu kontaminovaných půd byla na lokalitě Horné Opatovce popsána fluvizem glejová (**Obr. 1**). Na lokalitě Trnie, kde je prováděn detailní výzkum půdní organické hmoty, byl demonstrován ranker kambický (**Obr. 2**). V rámci návštěvy NPR Mláčik byl představen prales o ploše

86 ha. Cílem ochrany na této lokalitě je zachování společenstev jedlovo-bukového lesního vegetačního stupně s fragmenty olše.



Obr. 1. Lokalita Horné Opatovce - fluvizem glejová.



Obr. 2. Lokalita Trnie - ranker kambický.

Podrobnější informace lze najít na <https://www.pedologia.sk/pdd2022/assets/pdd2022-cirkular2.pdf>, https://pedologie.czu.cz/dokumenty/PD_2022_pr%C5%AFvodce_exkurz%C3%AD.pdf a https://pedologie.czu.cz/dokumenty/PD_2022_sborn%C3%ADk.pdf.

Anna Žigová, zigova@gli.cas.cz

KNIHY A ČASOPISY

Kniha *Mineralogie*, kterou v tomto roce vydalo britské nakladatelství IntechOpen v Londýně a jejímž editorem je RNDr. Miloš René z oddělení geochemie ÚSMH AV ČR, obsahuje třináct kapitol, které diskutují metodiku různých mineralogických metod a složení minerálů z různých magmatických a sedimentárních hornin.

Knihu je možné si volně prohlédnout a stáhnout na níže uvedeném odkazu: www.intechopen.com/books/11137

Kontakt:
RNDr. Miloš René, CSc.
Oddělení geochemie ÚSMH AV ČR, v.v.i.
E-mail: rene@irms.cas.cz



Preface XI

Section 1

Mineralogical Methods1

Chapter 13

Simultaneous Time-Resolved Photoluminescence and X-Ray Absorption Fine Structure Operando Measurement during Ag Cluster Formation in Ag Zeolite X

Yushi Suzuki, Takafumi Miyanaga, Kazuma Yamauchi, Saya Okita, Yoshiki Oka and Reki Nakamura

Chapter 215

Some New Progress in the Experimental Measurements on Electrical Property of Main Minerals in the Upper Mantle at High Temperatures and High Pressures

Lidong Dai, Haiying Hu, Yu He and Wenqing Sun

Chapter 339

Mineral Physics

Robert Cooper Liebermann

Chapter 4 53

Testing and Validating Instruments for Feedstocks of Mineral Carbonation

Muhammad Imran Rashid

Chapter 581

Normative Mineralogy Especially for Shales, Slates, and Phyllites

Hans Wolfgang Wagner

Chapter 6107

Minerals as Prebiotic Catalysts for Chemical Evolution towards the Origin of Life

Yamei Li

Chapter 7125

Ionic Conductivity of Strontium Fluoroapatites Co-doped with Lanthanides

Khouloud Kthiri, Mohammed Mehnaoui, Samira Jebahi, Khaled Boughzala and Mustapha Hidouri

Section 2

Minerals from Magmatic Rocks143

Chapter 8145

Mg-Ilmenite from Kimberlites, Its Origin

Sergey I. Kostrovitsky

Chapter 9165

Investigation of Accessory Minerals from the Blatná Granodiorite Suite,

Bohemian Massif, Czech Republic

Miloš René

Chapter 10187

Mineralogy of Peralkaline Silicic Volcanics: Information from Kone Volcano, Ethiopian Rift Valley

Dereje Ayalew and Bekele Abebe

Section 3

Sedimentary Mineralogy199

Chapter 11201

Use of Natural Safiot Clay for the Removal of Chemical Substances from Aqueous Solutions by Adsorption: A Combined Experimental and Theoretical Study

Aziz El Kassimi, Mohammadine El Haddad, Rachid Laamari, Mamoune El Himri, Youness Achour and Hicham Yazid

Chapter 12229

Classification of Clay Minerals

Praise Akisanmi

Chapter 13241

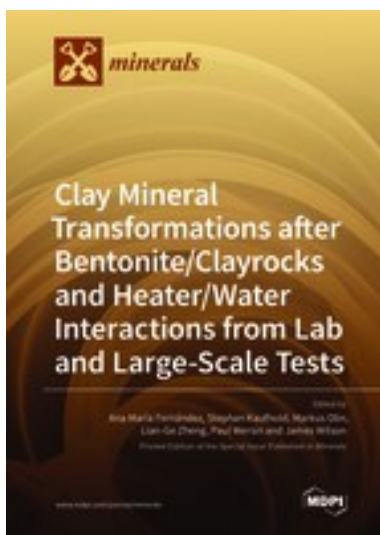
Sedimentary Characteristics of the Member 1 of the Middle Devonian Suotoushan Formation and Its Ore-Bearing Potential in Northeastern Yunnan

Zizheng Wang, Xin-Sheng Jiang, Bang-Guo Zhou and Sheng-Lin Lu

Martin Šťastný

V červnu 2022 vyšlo speciální číslo časopisu Minerals, které bylo dotištěno jako knížka pod názvem "Clay Mineral Transformations after Bentonite/Clayrocks and Heater/Water Interactions from Lab and Large-Scale Tests", jejímiž editory byly Ana María Fernández, Stephan Kaufhold, Markus Olin, Lian-Ge Zheng, Paul Wersin a James Wilson. Má 388 stran, ISBN 978-3-0365-4430-4 (Hbk); ISBN 978-3-0365-4429-8 (PDF). Celou publikaci si lze stáhnout v pdf verzi.

Zvláštní vydání časopisu Minerals pokrylo širokou škálu, která je velice aktuální pro problematiku ukládání radioaktivních odpadů. Hlavní důraz je kladen na geochemické a mineralogické procesy pozorované při experimentech s ohřevem/hydratací prováděných v různých měřících, které mohou změnit strukturu a vlastnosti bentonitů používaných jako bariéry v souvislosti s hlubinným geologickým ukládáním jaderných paliv a radioaktivního odpadu.



Publikace obsahuje 18 příspěvků na tato témata:

- Minerální alterace: rozpouštění a redistribuce primárních minerálních fází a precipitace/neoformace sekundárních minerálů;
- Úprava fyzikálně-chemických vlastností (kapacita výměny kationtů, populace výměny kationtů, komplexace povrchu, krystalochemická struktura, náboj vrstvy a schopnost bobtnání);
- Změny mikrostruktury ovlivňující sorpční procesy (poréznost, adsorpce vody, iontová výměna, sorpce radionuklidů atd.);
- Interakce jílovitých hornin nebo bentonitů s podzemní vodou;
- Změny v chemii vody v pórech;
- Koroze a procesy kov/rozhraní;
- Strukturní stabilita smektitu a jiných jílových minerálů;
- Redoxní chemie a evoluce redoxních stavů, ovlivňující strukturální stabilitu a speciaci rozpouštěných iontů a radionuklidů;
- Vliv plynů produkovaných a spotřebovaných za oxidačních a redukčních podmínek a/nebo desaturační fáze na geochemii/mineralogii;
- Organické látky a jejich vliv na geochemii/mineralogii;
- Mikrobiálně zprostředkované minerální alterace a geochemická evoluce;
- Geochemické modelování, reaktivní transport a výpočtové kvantově mechanické modelování.

Bentonity jsou nezbytnou součástí multibariérového systému zajišťujícího dlouhodobou bezpečnost konečného uložení jaderného odpadu. Účinnost takových umělých a přírodních jílových bariér závisí na jejich fyzikálních a chemických vlastnostech. Proto je důležité dlouhodobé uchování těchto vlastností po dlouhou dobu. Z geochemického hlediska funkce jílového minerálu izolovat kanystry od vody a zpomalovat migraci radionuklidů také znamená udržovat vhodné chemické a mineralogické prostředí pro integritu kanystru, retenci radionuklidů a mechanickou stabilitu v průběhu času, čímž se tlumí možné

změny procesů nanoporézních jílových materiálů. Jedním z vědeckých přístupů, který se používá k řešení předpovědi dlouhodobého chování jílové bariéry, je analýza výsledků experimentů prováděných v laboratořích, rozsáhlých modelových testech a experimentech in situ prováděných v podzemních výzkumných laboratořích (URL) ve skutečném měřítku a za reálných podmínek. Tyto testy poskytují příležitost pochopit a kvantifikovat procesy a vyhodnotit chování jílových minerálů.

V letech 1965 až 2006 bylo zřízeno 26 URL v 10 zemích. Přehled dosud zjištěných výsledků může přispět k vytvoření know-how o porozumění termo-hydro-chemickým procesům ovlivňujícím jílové minerály a jejich reakci na různé poruchy, které mohou způsobit fyzikálně-chemické změny ovlivňující jejich sorpční vlastnosti. To může přispět k ověření aplikovaných technologií, k návrhu budoucích experimentů pro nevyřešené otázky a k ověření modelových nástrojů potřebných pro interpretaci a predikci vývoje takových procesů.

Martin Šťastný

TRANSMISE ODBORNÉ LITERATURY (XXVII)

V dnešní transmisi Vás upozorňujeme na dva naprosto odlišné, ale velmi zajímavé články. Jeden velice aktuální, týkající se lithiových baterií a druhý výskytu jílového minerálu na Marsu.

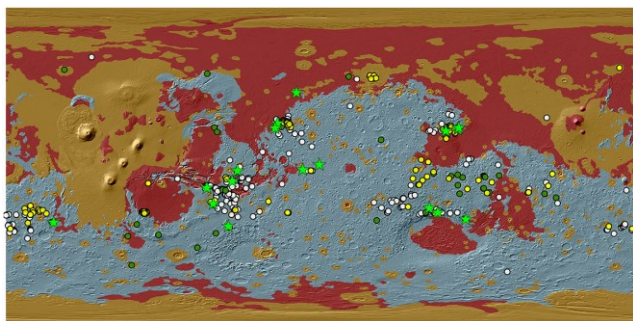
Balkanloo P.G., Marjani A.P., Zانبيلي F., Mahmoudian M. (2022): Clay mineral/polymer composite: characteristics, synthesis, and application in Li-ion batteries: A review. *Applied Clay Science* **228**, 106632

V této přehledné publikaci jsou stručně představeny jílové minerály, jejich vlastnosti a aplikace v lithiových bateriích. Polymerní separátory a elektrolyty byly v posledních desetiletích široce používány v lithiových bateriích kvůli jejich jedinečným vlastnostem. Mají však některé nevýhody, které omezují jejich použití v této oblasti průmyslu. Se začleněním anorganického plniva do polymerní matrice mohou být tyto problémy téměř vyřešeny. Jedinečné vlastnosti jílových minerálů a kompatibilita s používanými polymery z nich činí vhodný materiál pro použití ve struktuře lithiových baterií. V článku jsou studovány různé jílové minerály a jejich účinek přidáním těchto anorganických nanomateriálů do polymerní matrice z pohledu iontové vodivosti, tepelné a mechanické stability, krystalinity, poréznosti, příjmu elektrolytů a také byla studována maximální kapacita. Nízká cena jílových minerálů, dostupnost, šetrnost k životnímu prostředí a vysoký specifický povrch dělá z jílových minerálů správnou volbu jako plnivo v polymerních separátorech a elektrolytech lithiových baterií. Existuje jistota, že tyto levné, unikátní minerály mohou hrát zásadní roli v současných lithiových bateriích. Vzhledem k vynikajícím vlastnostem jílových minerálů by měla být věnována do budoucna větší pozornost tomuto materiálu jako možné přísady v lithiových bateriích.

Martin Šťastný

Cuadros J., Mavris Ch., Michalski J. R. (2022): Possible widespread occurrence of vermiculite on Mars. *Applied Clay Science* **228**, 106643

Na Zemi se trioktaedrický (na hořčík bohatý) vermikulit vyskytuje jako přechodný produkt alterace Mg/Fe^{2+} -slídy nebo chloritu, pyroxenu, olivínu a amfibolu tam, kde je blízký zdroj Mg, což naznačuje mírné nebo krátkodobé povětrnostní nebo hydrotermální podmínky. Na Marsu je hojnost mafických hornin a malá dostupnost vody, což naznačuje pravděpodobnost rozšířené tvorby vermikulitu od noachie po ranou hesperii.



Obr. 1. Distribuce nálezů fylosilikátů na Marsu. Mapa ukazuje vermikulit (zelené hvězdičky), jak byl identifikován v publikovaném článku, Fe/Mg smektit (bílé tečky; tato skupina může zahrnovat vermikulit), chlorit (zelené tečky) a fylosilikáty bohaté na Al (žluté tečky). Noachovský terén je šedý, hesperský je žlutý a amazonský je červený.

I když může být obtížné identifikovat vermikulit pomocí dálkového průzkumu nebo samotné infračervené spektroskopie in situ, ukazuje se, že četné předchozí výsledky dálkového průzkumu naznačují, že vermikulit je rozšířený na povrchu Marsu a že je možná častějším minerálem na této planetě než na Zemi. Průzkum hornin z Riotinto (SW Španělsko) poskytuje příklad, jak se chlorit mění na vermikulit v kyselém prostředí. Podobně na Marsu mohly vést neúplné vermikulitové náhrady Mg/Fe^{2+} -slídy, chloritu a mafických minerálů od kyselého po neutrální zvětrávání při nízkých vodních režimech. I když existuje určitý odpor vůči dálkovému průzkumu, detekce vermikulitu na Marsu v místech s pokročilou alterací a v místech, kde vermikulit není smíchán s jinými fylosilikáty, zjistíme, že vermikulit se vyskytuje v noachovských terénech, na místech, kde jsou detekovány jiné fylosilikáty a že vermikulit má více Fe^{3+} , než je na Zemi typické.

Martin Šťastný

ČLENSKÉ PŘÍSPĚVKY NA ROK 2023

Vážení přátelé,
obracíme se na Vás se žádostí o zaplacení členského poplatku na další rok, tedy rok 2023. Výše poplatku zůstává stejná jako v předchozím roce.

roční poplatek pro řádného člena - 500,- Kč
roční poplatek pro důchodce - 250,- Kč
roční poplatek pro studenta - 250,- Kč

roční poplatek za kolektivní členství organizace - 2.000,- Kč

Žádáme Vás o včasné zaslání částky uvedené v příloženém dopise bankovním převodem na účet Společnosti u **Fio banky a.s., číslo účtu je 2600344578/2010**. V případě, že jste neuhradili poplatek za rok 2022, bude v dopise připočten v původní výši.

Martin Šťastný

AKTUALITY

2023

International Conference on Clay Science ICCS

15.-16. února 2023

Dubai, Spojené arabské emiráty

<https://waset.org/clay-science-conference-in-february-2023-in-dubai>

Canadian Clay Symposium

2023

EUROCLAY 2023

International Conference of European Clay Groups Association

24.-27. července 2023

Bari, Itálie

60th Clay Minerals Society Meeting

20.-25. května 2023

Austin, Texas, USA.

International Conference on Clay Mineralogy and Minerals ICCMM

23.-24. srpna 2023

Budapešť, Maďarsko

<https://waset.org/clay-mineralogy-and-minerals-conference-in-august-2023-in-budapest>

ICACS 2023: 17. International Conference on Applied Clay Science

8.-9. listopadu 2023

Istanbul, Turecko

2024

ICCMIC 2024: 18. International Conference on Clay Mineralogy and Industrial Clays

19.-20. srpna 2024

Londýn Velká Británie

12. Středoevropská konference (MECC 2024)

Září 2024

Plzeň, Česká republika

2025



XVIII ICC
Dublin, Ireland
13-18 JULY 2025

Vydává:

Česká společnost pro výzkum a využití jílů
Geologický ústav AV ČR v.v.i.
Rozvojová 269
165 00 Praha 6 - Lysolaje
tel.: 233 087 233

Registrační číslo: MK ČR E 17129

Editor:

RNDr. Martin Šťastný, CSc. (Geologický ústav
AV ČR, v.v.i.)
e-mail: stastny@gli.cas.cz, stastny.cm@seznam.cz

Členové redakční rady:

doc. RNDr. Miroslav Pospíšil, Ph.D. (Matematicko-
fyzikální fakulta UK)
Mgr. Jana Schweigstillová, Ph.D. (Ústav struktury
a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i.)
prof. Ing. Petr Praus, Ph.D. (Technická univerzita –
VŠB Ostrava)

Technický redaktor:

RNDr. Martin Šťastný, CSc.

Vychází: 30.11.2022

Tištěná verze: ISSN 1802-2480

Internetová .pdf verze: ISSN: 1802-249