

Mgr. Slávka Andrejkovičová

Autoreferát dizertačnej práce

**VLASTNOSTI BENTONITU Z LOŽISKA LIESKOVEC A JEHO MOŽNÉ
ENVIRONMENTÁLNE APLIKÁCIE**

na získanie vedecko-akademickej hodnosti philosophiae doctor
v odbore doktorandského štúdia: 28 Chemická technológia
v špecializácii: 28-02-9 Anorganická technológia a materiály

Bratislava 2008

Doktorandská dizertačná práca bola vypracovaná v rámci dennej formy doktorandského štúdia na Ústave anorganickej chémie SAV v Bratislave.

Predkladateľ: Mgr. Slávka Andrejkovičová

Ústav anorganickej chémie SAV
Dúbravská cesta 9
845 36 Bratislava

Školiteľ: RNDr. Peter Komadel, DrSc.

Ústav anorganickej chémie SAV
Dúbravská cesta 9
845 36 Bratislava

Konzultant: Ing. Ivan Janotka, CSc.

Ústav stavebníctva a architektúry SAV
Dúbravská cesta 9
845 03 Bratislava

Oponenti: Ing. Radovan Baslik, CSc.

TECTUM – Geosynthetic, s.r.o.
Hrachová 40
821 05 Bratislava

Ing. Blahoslav Čičel, DrSc.

V záhradách 46
841 01 Bratislava

Prof. RNDr. Ivan Kraus, DrSc.

Prírodovedecká fakulta UK
Mlynská dolina G
842 15 Bratislava

Autoreferát bol rozoslaný dňa: 13. 2. 2008.

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa: 26. 3. 2008 o 11:00 h pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia, vymenovanou predsedom spoločnej odborovej komisie dňa: 12. 2. 2008.

28 Chemická technológia

špecializácia: 28-02-9 Anorganická technológia a materiály

na Ústave anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava.

Predseda spoločnej odborovej komisie:

Prof. Ing. Pavel Fellner, DrSc.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU

Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ÚVOD

Bentonit je druh jemnozrnnej ílovej horniny. Ako prírodné surovinové zdroje sú bentonity významné z hľadiska geologického, chemického i environmentálneho. Dôležité základné a technologické vlastnosti, ako sú značný stupeň disperzity, veľký merný povrch, schopnosť výmeny kationov, plasticita, napučiavanie, väznosť, sorpčná schopnosť pre plyny, pary, roztoky, suspenzie a organické molekuly a ďalšie, umožňujú ich široké využitie v praxi. Zvyčajná ekonomická nenáročnosť ťažby a spracovania týchto materiálov tiež prispievajú k ich využitiu v rôznych odvetviach priemyslu, napr. v zlievarenstve, ropnom, farmaceutickom a kozmetickom priemysle, v stavebníctve, poľnohospodárstve, v priemyselnej chémii, pri výrobe potravín, krmív, papiera, gummy, plastov, atď. Zohrávajú dôležitú úlohu pri tvorbe a ochrane životného prostredia ako filtre na čistenie priemyselných, poľnohospodárskych a iných vôd, pri odstraňovaní toxicity a rádioaktivity, na izoláciu rôznych skládok a podobne.

Aj na Slovensku sa v ostatných rokoch venuje zvýšená pozornosť výstavbe spoľahlivých a bezpečne riadených skládok odpadov. Aby sa zabránilo úniku škodlivín do okolia, sú pre výstavbu kvalitných skládok veľmi dôležité vhodne spracované inžiniersko-geologické podklady, ktoré musia objasniť geologické, hydrogeologické a geotechnické pomery v mieste skládky a zistiť vhodné náleziská sypaniny doložené zhodnotením potrebných charakteristík a vlastností zemín. Migrácii znečisťujúcich látok zo skládok odpadov možno zabrániť pomocou geosyntetických ílových rohoží (GCL, z angl. Geosynthetic Clay Liners), v ktorých sa využívajú výborné tesniace a sorpčné vlastnosti bentonitov v prirodzenom alebo upravenom stave. Tesniace systémy hrajú dôležitú úlohu pri budovaní skládok a vytváraní dlhodobej ochrany pred transportom znečistenia do okolitého prostredia. Materiály vhodné pre aplikáciu do GCL musia spĺňať niekoľko základných požiadaviek: musia byť dostatočne únosné a málo stlačiteľné, spracovateľné, časovo stále, ale predovšetkým dostatočne nepriepustné.

Geosyntetické ílové rohože sú priemyselne vyrábané materiály sendvičovej konštrukcie, pričom bentonit je inkorporovaný medzi dve geotextílie alebo je viazaný na HDPE geomembránu. Konečný produkt má hrúbku maximálne 1 cm. Bentonit v tomto systéme tvorí vlastnú izolačnú vrstvu, nakoľko po napučaní vytvorí bariéru, ktorá zabráňuje prenikaniu kvapalín, plynov a roztokov látok smerom zo skládky s odpadom do okolitého prostredia (Browning, 1998; Bouazza, 2002).

V súčasnosti je známych šesť druhov komerčne využívaných GCL: Bentofix, Bentomat, Claymax, Gundseal, NaBento a Tatrabent (Koerner, 1994; Koerner *a kol.*, 2001; Janotka *a kol.*, 2002). Základné rozdiely medzi GCL sú mineralogické zloženie a typ bentonitu (napr., púdrový verzus granulárny, sodná verzus vápenatá forma), typ geotextílie (napr. tkaná verzus netkaná) alebo prídavok geomembrány, a spôsob väzby. Hrúbka produktov a obsah bentonitu v GCL sú

porovnateľné (Shackelford *a kol.*, 2000). Tatrabent je jediný slovenský GCL produkt, vyrába sa od roku 1996. Minerálnou výplňou je bentonit–zeolitová zmes (hmotnostný pomer 9:1). Odporúčané vlastnosti pre zmesnú výplň sú: medza tekutosti w_L 300-450 %; adsorpcia vody podľa Enslina E_S 400-700 %; koeficient filtrácie $k \leq 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$ (Janotka *a kol.*, 2002). Tatrabent sa využíva ako tesniaci systém aplikovaný v skládkach komunálnych a priemyselných odpadov v Slovenskej a Českej republike.

Priepustnosť alebo hydraulická vodivosť je primárnym faktorom ovplyvňujúcim funkciu tesniacich systémov. Návrh direktívy Európskej únie pre budovanie skládok z roku 1997 predpisuje ochranu pred únikom nebezpečných výluhov použitím geologických ílových bariér, čo znamená, že koeficient filtrácie by mal mať hodnoty $k = 10^{-11}$ až $10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$. Všeobecne platí, že priepustnosť musí byť nižšia ako 10^{-9} m.s^{-1} za každých okolností, bez ohľadu na hydro-chemicko-mechanické efekty.

Sorpčné deje sú dôležité pri štúdiu a charakterizácii tesniacich materiálov. Problematika sorpčných procesov úzko súvisí s ochranou životného prostredia, ktorá je interdisciplinárna. Environmentálne aspekty využitia sorpčných vlastností ílových minerálov sú dôvodom, prečo sa táto téma čoraz viac dostáva aj do pozornosti technológov.

Geologický výskum a ťažba bentonitov na Slovensku sa pôvodne orientovali prevažne na východné Slovensko (Kuzmice, Fintice, Lastovce). V súčasnosti sa však pravidelne ťaží len na ložisku Stará Kremnička – Jelšový potok a niekoľko rokov aj na ložisku Lieskovec pri Zvolene.

Stredoslovenské ložiská vznikli alteráciou dvoch typov vulkanoklastík, ryolitov a andezitov. Bentonit na ložisku Stará Kremnička-Jelšový potok vznikol alteráciou ryolitových tufov a jeho dominantným minerálom je montmorillonit. Bentonit z ložiska Lieskovec vznikol alteráciou andezitových tufov, hlavný minerál je Fe-montmorillonit. (Šucha *a kol.*, 1996; Andrejkovičová *a kol.*, 2006; Komadel *a kol.*, 2008). Ložisko Lieskovec predstavuje sekundárny bentonit redeponovaný na krátku vzdialenosť s veľkou pravdepodobnosťou z primárneho ložiska bentonitu Hrochoť.

CIELE PRÁCE

Základným cieľom práce bola komplexná charakterizácia bentonitu z ložiska Lieskovec.

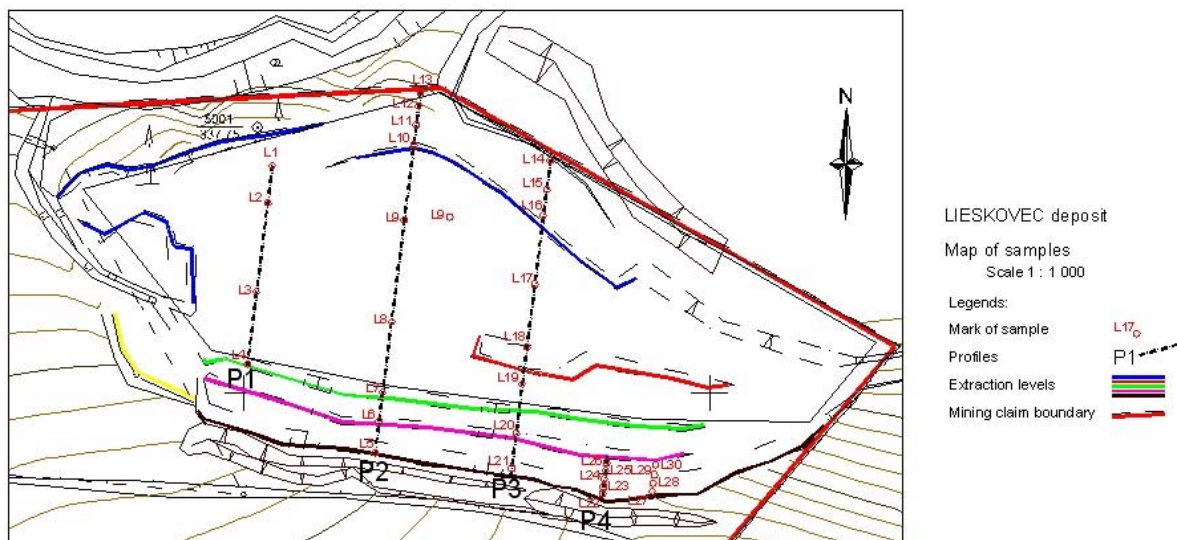
Čiastkové ciele možno zhrnúť do nasledovných bodov:

- určiť mineralogické zloženie bentonitu v rôznych častiach ložiska,
- identifikovať a charakterizovať dominantný minerál,
- kvantifikovať obsah smektitu vo vzorkách,
- identifikovať sprievodné minerály,

- identifikovať fázy bohaté na železo a zistiť distribúciu železa vo vybraných vzorkách,
- stanoviť fyzikálno-chemické vlastnosti pôvodných a $<2 \mu\text{m}$ frakcií vybraných vzoriek,
- stanoviť geotechnické vlastnosti bentonitu z ložiska Lieskovec a možnosti ich zlepšenia,
- zistiť závislosti fyzikálno-chemických a geotechnických vlastností na obsahu smektitu,
- navrhnúť možnosť využitia bentonitu pri ochrane životného prostredia.

MATERIÁLNY

V práci sa použil bentonit z ložiska Lieskovec. Z piatich paralelných profilov sa systematicky odobralo 30 vzoriek (L1-L30). V rámci jednej línie boli vzdialenosti medzi jednotlivými odbermi približne 10 m (obr. 1).



Obrázok 1. Odber vzoriek L1-L30 bentonitu z ložiska Lieskovec.

V experimentoch sa pracovalo s nasledujúcimi materiálmi:

- jemné ($<2 \mu\text{m}$) frakcie vyseparované z bentonitu Lieskovec, získané sedimentačnou metódou. Jemný podiel sa pri separácii opakovaně sýtil Ca^{2+} , premyl od nadbytku Cl^- , vysušil pri $55 \text{ }^\circ\text{C}$, pomlel a preosial cez sito s veľkosťou oka $0,2 \text{ mm}$.
- frakcie s veľkosťou častíc $<63 \mu\text{m}$ získané vysušením vzoriek na $55 \text{ }^\circ\text{C}$, pomletím a preosiatím cez sito s veľkosťou oka $0,063 \text{ mm}$.
- sodné formy sa získali natrifikáciou 4 % roztokom Na_2CO_3 (bežne využívaný v geotechnickej praxi), aby vznikla konzistencia bentonitu vyžadovaná pre stanovenie medze tekutosti, vzorky sa vysušili pri $55 \text{ }^\circ\text{C}$, pomleli a preosiali cez sito s veľkosťou oka $0,063 \text{ mm}$.

- zmesi bentonitov z ložiska Lieskovec a Jelšový potok:

Vzorky L4, L5, L11, L15 s rôznymi obsahmi smektitu sa vysušili pri 55 °C, pomleli a preosiali cez sito s veľkosťou oka 0,063 mm; za sucha sa zmiešali s pôvodným Ca^{2+} -bentonitom Jelšový potok (JP: obsah smektitu 64 %), ktorý bol vysušený pri 55 °C, pomletý a preosiaty cez sito s veľkosťou oka 0,063 mm. Zmesi L:JP sa pripravili v pomeroch 65:35, 75:25 a 85:15 hm. %, aby sa preskúmala možnosť náhrady JP bentonitom L. Sodné formy zmesí sa získali natrifikáciou 4 % roztokom Na_2CO_3 , aby vznikla konzistencia bentonitu vyžadovaná pre stanovenie medze tekutosti. Vzorky sa vysušili pri 55 °C, pomleli a preosiali cez sito s veľkosťou oka 0,063 mm.

Ca^{2+} -formy zmesí sú označené nasledovne:

L4/JP-65/35	L4/JP-75/25	L4/JP-85/15
L5/JP-65/35	L5/JP-75/25	L5/JP-85/15
L11/JP-65/35	L11/JP-75/25	L11/JP-85/15
L15/JP-65/35	L15/JP-75/25	L15/JP-85/15

Na^+ - formy zmesí sú označené nasledovne:

Na-L4/JP-65/35	Na-L4/JP-75/25	Na-L4/JP-85/15
Na-L5/JP-65/35	Na-L5/JP-75/25	Na-L5/JP-85/15
Na-L11/JP-65/35	Na-L11/JP-75/25	Na-L11/JP-85/15
Na-L15/JP-65/35	Na-L15/JP-75/25	Na-L15/JP-85/15

METÓDY

Pri základnej charakterizácii a identifikácii vzoriek ako aj pri stanovení prítomných prímiesí sa využili röntgenová prášková difrakčná analýza a infračervená spektroskopia. Kvantitatívna analýza minerálov prítomných v bentonite sa stanovila pomocou programu RockJock (Eberl, 2003). Ílové minerály sa kvantifikovali z ich 060 difrakcií, ktoré sú zreteľné a necitlivé na štruktúrne defekty. RockJock stanovuje kvantitu minerálov vo vzorke porovnávaním integrálnych intenzít individuálnych minerálov s integrálnymi intenzitami vnútorného štandardu (ZnO). Mössbauerova spektroskopia sa využila na stanovenie oxidačného stupňa železa vo vzorkách a na rozlíšenie množstva atómov železa viazaných v prímiesiach oxidov/oxohydroxidov železa.

Stanovili sa hodnoty kationovýmennej kapacity (KVK) vzoriek. Princíp metódy stanovenia obsahu vymeniteľných kationov je založený na mnohonásobnom sýtení vzoriek roztokmi solí s rôznymi kationmi a stanovením desorbovaných iónov pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie. Hodnoty KVK sa stanovili viacerými spôsobmi, dva z nich sú založené na iónovej výmene

s roztokmi chloridu bárnateho (Gillman, 1979) a octanu amónneho (Mackenzie, 1951). Ďalšia metóda stanovenia KVK využíva silnú adsorpciu komplexného katiónu, pričom hodnota KVK sa v tomto prípade stanovila ako rozdiel medzi pridaným množstvom katiónov a množstvom, ktoré zostalo v roztoku po adsorpcii. Použil sa roztok meďnatého komplexu trietylétetramínu [Cu TRIEN]²⁺ (Meier a Kahr, 1999). Celkový merný povrch vzoriek sa stanovil retenciou pár etylénglykol monoetyléru (EGME).

Stanovili sa geotechnické parametre ako medza tekutosti w_L , medza plasticity w_P , adsorpcia vody podľa Enslina E_S a koeficient filtrácie k . Medza tekutosti zodpovedá vlhkosti, pri ktorej zemina prechádza z plastického do tekutého stavu. Medza tekutosti sa stanovuje podľa STN 72 1014. Medza plasticity zodpovedá vlhkosti, pri ktorej zemina prechádza zo stavu plastického do tuhého a stanovuje sa podľa STN 72 1013. Podstatou skúšky adsorpcie vody podľa Enslina je stanovenie medze nasýtenia skúmanej vzorky vodou po 24 hod (STN 72 1029). Laboratórne určenie koeficientu filtrácie k je založené na Darcyho filtračnom zákone, kedy pri laminárnom prúdení plne nasýtenou zeminou platí medzi hydraulickým sklonom a filtračnou rýchlosťou priama úmernosť. Koeficient filtrácie sa stanovil v triaxiálnej komore za konštantného hydraulického spádu, pričom sa meral objem pretečenej vody vzorkou za časový interval (STN 72 1020).

Koeficient filtrácie k sa v zmysle STN 72 1020 vypočítal podľa vzorca:

$$k = \frac{V_w \cdot l}{A \cdot h \cdot t} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}, \quad [1]$$

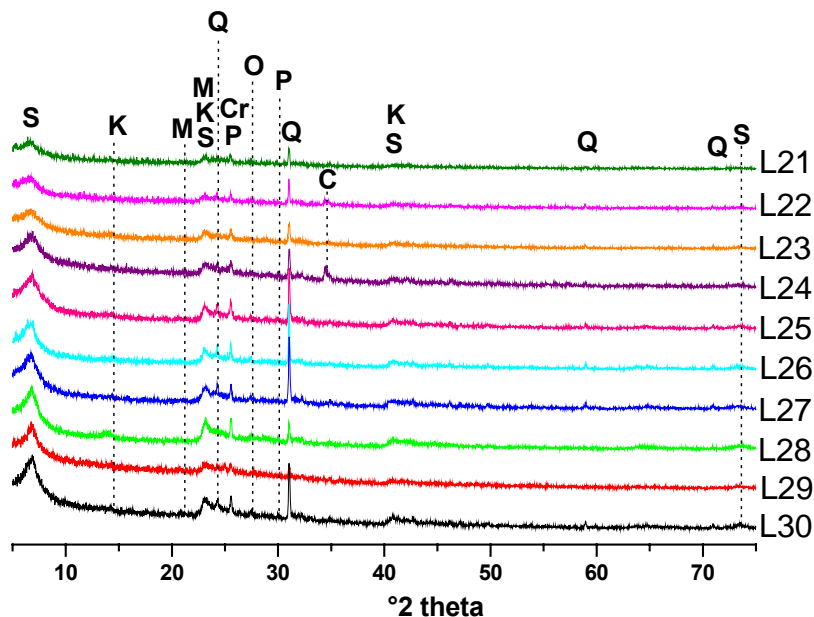
kde V_w objem pretečenej vody (m³) za časový interval t ,
 l výška skúšobnej vzorky pred skúškou (m),
 A prierezová plocha skúšobnej vzorky (m²),
 h rozdiel tlakových výšok hladín (m),
 t časový interval merania (s).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Základná charakteristika bentonitu

Údaje z röntgenovej práškovej difrakčnej (rtg) analýzy potvrdzujú, že vzorky bentonitu L1-L30 sú si porovnateľné, ale ich mineralogické zloženie nie je rovnaké. Na obr. 2 sú uvedené difrakčné záznamy vzoriek L21-L30. Smektit, s prevažne Ca²⁺ katiónom v medzivrstvovom priestore, je dominantný minerál vo všetkých vzorkách (charakteristická bazálna difrakcia pri 6,8 °2 theta). Z polohy difrakcie d_{060} , ktorej hodnota je približne 73,4 °2 theta (1,49 Å) je evidentné, že sa jedná o dioktaedrický smektit (Brindley a Brown, 1980). Zo sprievodných minerálov sa identifikovali

kaolinit, kremeň, cristobalit, muskovit/illit, plagioklas a ortoklas. Intenzívna difrakcia kalcitu sa pozorovala iba vo vzorkách L22 a L24.

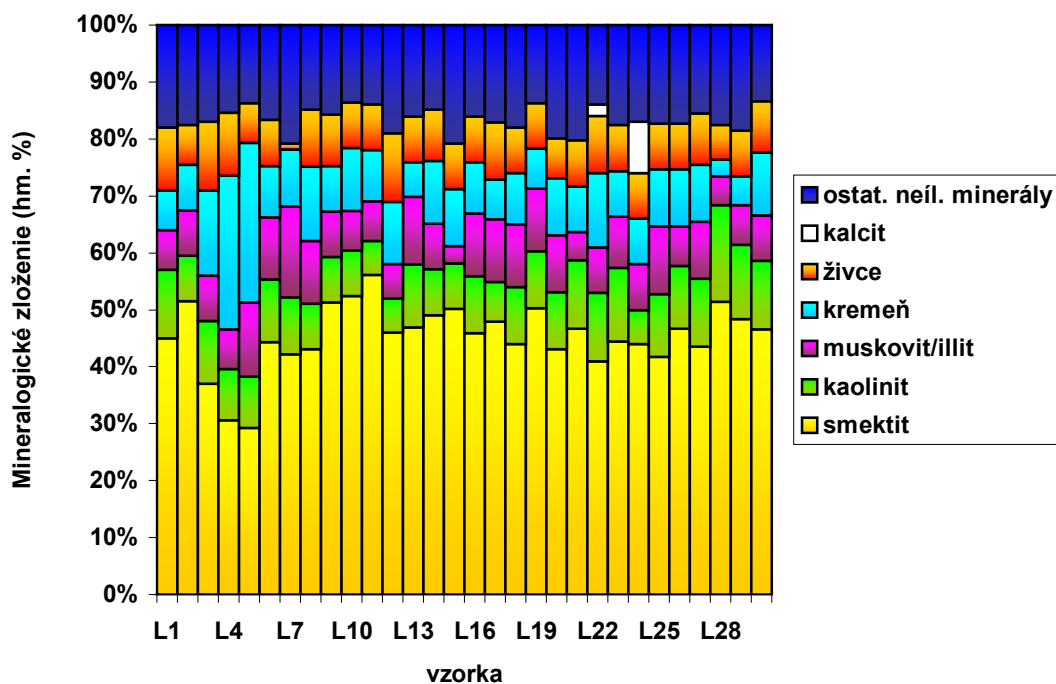


Obrázok 2. RTG difrakčné záznamy vzoriek L21-L30. S-smektit, K-kaolinit, Q-kremeň, Cr-cristobalit, O-ortoklas, P-plagioklas, M-muskovit/illit, C-kalcit.

Napriek rozsiahlemu používaniu v geologických a mineralogických laboratóriách je kvantitatívna rtg difrakčná analýza bentonitov aj iných ílov problematická. Nie sú k dispozícii štandardy ílových minerálov bez prítomnosti amorfných zložiek a rovnakého chemického zloženia, aké sú v analyzovaných bentonitoch. Najmä smektity a illity majú rôzne chemické zloženie. Tvar častíc niektorých minerálov podporuje ich prednostnú orientáciu, ktorá má vplyv na relatívne intenzity difrakcií analyzovaného materiálu, čo ovplyvňuje výsledky analýz. Tieto problémy nie je možné úplne eliminovať. Na druhej strane však kvantitatívne mineralogické analýzy sú častou požiadavkou praxe. V tejto práci sa na kvantitatívnu rtg difrakčnú analýzu použil program RockJock z Geological Survey v Denveri, s akceptovaním možnej nedostatočnej správnosti takto získaných výsledkov.

Na obr. 3 sú uvedené výsledky kvantitatívnej analýzy vzoriek L1-L30. Smektit je dominantný minerál vo všetkých z nich, jeho obsah je v rozmedzí: 29 hm. % (L5) - 56 hm. % (L11). Prímеси kaolinitu, muskovitu, kremeňa, živcov sú prítomné vo všetkých vzorkách. Kalcit sa nachádza iba vo vzorkách L22 a L24. Do kategórie „ostatné neílové minerály“ sa zaradili prímеси cristobalitu, vulkanického skla, oxidov a oxohydroxidov železa. Kaolinit je prítomný vo vzorkách v množstve 5-17 hm. %, muskovit 3-16 hm. %, kremeň 3-28 hm. %, živce 1-12 hm. %, kalcit 2 hm. % v L22 a 9

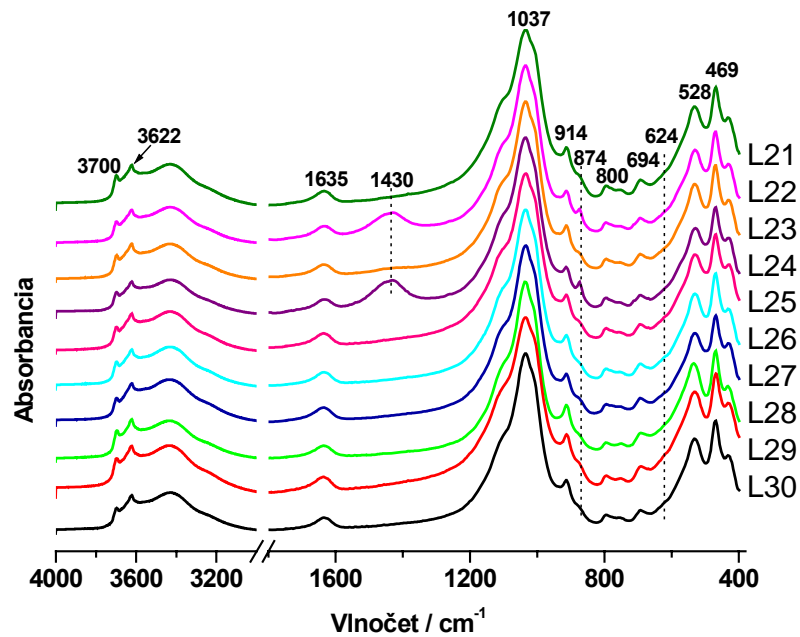
hm. % v L24. Ostatné neilové minerály sú prítomné s 13 - 21 hm. % zastúpením. Ložisko bentonitu Lieskovec je relatívne homogénne, i keď sa vyskytujú rozdiely v množstve jednotlivých minerálov.



Obrázok 3. Kvantitatívna analýza vzoriek L1-L30.

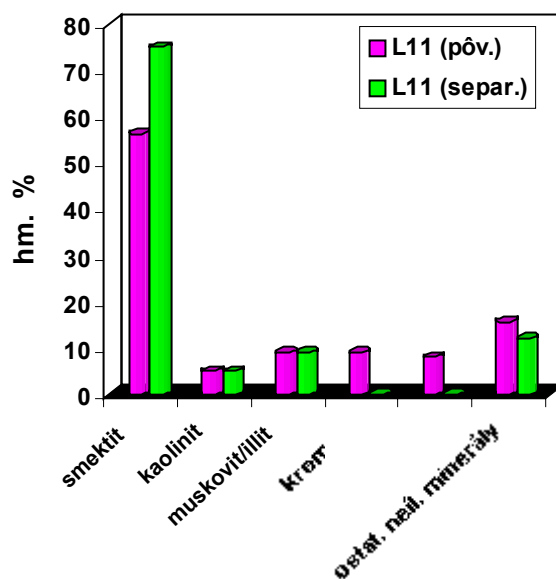
Infračervená (IČ) spektroskopia sa tiež využila na identifikáciu minerálov vo vzorkách. Absorpčný pás dioktaedrického smektitu dominuje v spektrách všetkých vzoriek. Pre porovnanie sú na obr. 4 uvedené iba spektrá vzoriek L21-L30. Pás pri vlnočte 3620 cm^{-1} je spôsobený valenčnými vibráciami OH skupín smektitu, v ktorom prevládajú v sieti oktaédrov atómy Al. Výrazný pás pri 1036 cm^{-1} je charakteristický pre valenčné Si-O vibrácie smektitu (Madejová *a kol.*, 1992), pričom môže zahŕňať aj príspevky spôsobené vibráciami ďalších silikátov (Farmer, 1974). Deformačné vibrácie OH skupín absorbujú v oblasti $930\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, vibrácie (Al-O-Si) a (Si-O-Si) tetraedrickej siete sú v oblasti 525 cm^{-1} a 470 cm^{-1} . V IČ spektrách sa identifikovali aj nesmektitické fázy. Pás pri 3698 cm^{-1} je priradený valenčným vibráciám vonkajších OH skupín kaolinitu. Rôzna intenzita tohto pásu poukazuje na variácie v obsahu kaolinitu vo vzorkách L1-L30. Napríklad spektrá vzoriek L11 a L12 vykazujú nižší obsah kaolinitu v porovnaní v ostatnými. Ďalšie charakteristické pásy kaolinitu sa nachádzajú pri 755 a 693 cm^{-1} (Farmer, 1974). Typický dublet kremeňa pri vlnočtoch 797 a 779 cm^{-1} , viditeľne rozlíšený napr. v spektre L4, teda vzorky s najvyšším obsahom kremeňa podľa RockJock analýzy, je v ostatných spektrách prekrytý pásom mikrokryštalického SiO_2 . V dôsledku toho sa rozlíšiteľnosť dubletu kremeňa znižuje a komplexný pás sa posúva k vlnočte 795 cm^{-1} . Prímesi kalcitu identifikované v rtg záznamoch vzoriek L22 a L24 (obr. 2), sa potvrdili aj v ich IČ spektrách

pri 1430 cm^{-1} , čo je pás valenčných vibrácií CO_3^{2-} .



Obrázok 4. Infračervené spektrá vzoriek L21-L30.

Nositeľom vlastností bentonitu je jeho dominantná zložka - smektit. Preto cieľom separácie je získanie monominerálnej vzorky, čistý montmorillonit. To je však skomplikované porovnateľnou veľkosťou častíc ($<2\ \mu\text{m}$) ostatných prímiesí prítomných v bentonite. Detailnú informáciu o úspešnosti separácie vzorky L11 poskytla RockJock kvantitatívna analýza (obr. 5).



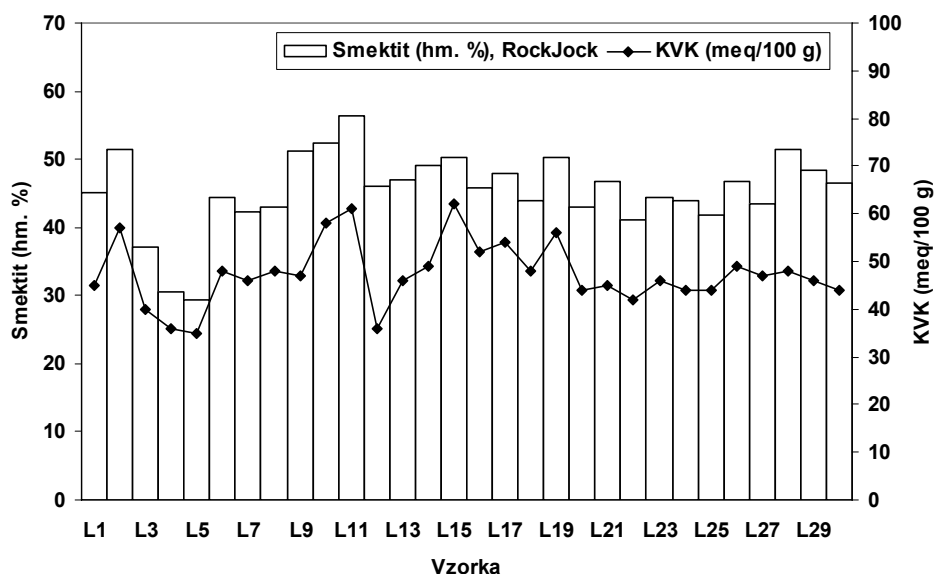
Obrázok 5. Kvantitatívna analýza vzorky L11 a jej $<2\ \mu\text{m}$ frakcie.

Viac smektitu a menej sprievodných nesmektitických minerálov obsahuje separovaná frakcia. Potvrdilo sa, že obsah kaolinitu (5 %) a sľudy (9 %) sa separáciou nemení. Odstránili sa prímеси kremeňa a živcov. Príspevok ostatných neľových minerálov (cristobalit, vulkanického sklo, opál a hematit) sa znížil z 15 na 12 %. Podarilo sa zvýšiť obsah smektitu až na 75 %.

Mössbauerova spektroskopia sa využila na stanovenie oxidačného stupňa Fe vo vzorkách a na rozlíšenie množstva atómov Fe viazaných v prímеси oxidov/oxohydroxidov. Zistilo sa, že množstvo Fe(II) z celkového Fe je tak nízke (< 5 %), že nebolo potrebné podrobne skúmať jeho vplyv na vlastnosti minerálov v bentonite. Na identifikáciu Fe-oxidov a oxohydroxidov v bentonite z ložiska Lieskovec sú potrebné Mössbauerove spektrá merané pri teplote kvapalného hélia, pri vyššej teplote môže dôjsť k ich iba čiastočnej magnetickej orientácii v dôsledku ich veľmi malých častíc a čiastočnej substitúcií atómov Fe atómami Al v ich štruktúre. Tento jav je známy pre hematit aj goethit v bentonitoch aj v pôdach (Murad a Cashion, 2004). Z analyzovaných vzoriek L3, L11, L14, a L28 sa zistilo najmenej Fe(III) viazaných v Fe-oxidoch a oxohydroxidoch vo vzorke L11, 5 % celkového Fe je viazaných v hematite. Najväčšie zastúpenie Fe v oxidoch a oxohydroxidoch sa identifikovalo v L28, v goethite, maghemite a hematite je spolu viazaných až 30 % celkového Fe.

Katiónovúmenná kapacita (KVK)

Katiónovúmenné kapacity <63 μm frakcií vzoriek L1-L30 sú znázornené na obr. 6. Hodnoty KVK sú v rozmedzí 35 meq/100 g (L5, L12) - 61 meq/100 g (L11, L15). Vzorky s najnižšími obsahmi smektitu (L4, L5) vykazujú aj najnižšie hodnoty KVK a naopak. Číže obsah smektitu je primárny faktor vplývajúci na hodnoty KVK bentonitov.



Obrázok 6. Závislosť obsahu smektitu (hm. %) na KVK (meq/100 g) pre L1-L30.

Roztoky octanu amónneho, chloridu bárnateho a meďnatého komplexu trietyléntetramínu [Cu

Trien]²⁺ sa využili na stanovenie KVK. V tab. 1 sú uvedené hodnoty KVK s ich štandardnými odchýlkami pre vzorky L10, L11 a L15 a ich <2 µm frakcie. Získané výsledky potvrdzujú, že všetky tri metódy poskytujú porovnateľné výsledky. KVK sú v rozmedzí 58-61 meq/100 g. KVK jemných frakcií L10, L11 a L15 sú v porovnaní s pôvodnými vzorkami vyššie o 6-10 %. Je to dôsledok vyššieho obsahu smektitu v separovaných frakciách. Hodnoty 62-68 meq/100 g (tab. 1) sú nižšie v porovnaní so separovanými frakciami (<2 µm) iných bentonitov, napr. 85 meq/100 g pre SWy-2, 89 meq/100 g pre STx-1, alebo 123 meq/100 g pre SAz-1 (Borden a Giese, 2001). Nízke KVK súvisia s nízkym oktaedrickým nábojom, teda s nízkou substitúciou Mg(II) za Al(III) v sieti oktaédrov. Sú bežné pre smektity so zvýšeným obsahom oktaedrického Fe (Šucha *a kol.*, 1996). Ani substitúcia Al(III) za Si(IV) v sieti tetraédrov nie je významná. Značná tetraedrická substitúcia by spôsobila vznik absorpčného pásu pri 750 cm⁻¹, ten však v IČ spektrách nie je pozorovaný (obr. 4). Možno teda konštatovať, že dominantným minerálom v bentonite Lieskovec je Fe-montmorillonit a nie Fe-beidellit.

Tabuľka 1. Kationóvymenné kapacity (meq/100 g).

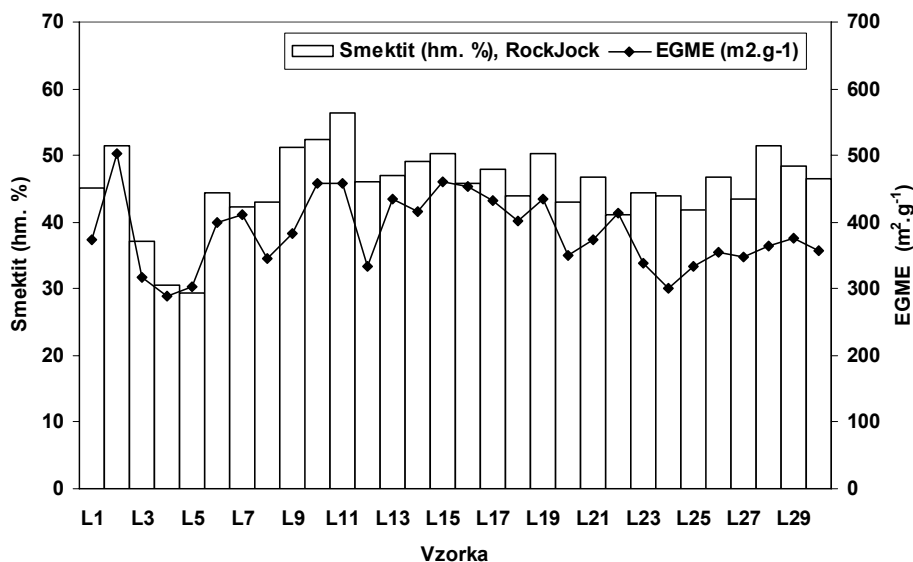
vzorka	METÓDA			VŠETKY METÓDY
	BaCl ₂	[Cu Trien] ²⁺	CH ₃ COONH ₄	
L10	57,6 ± 1,4	58,5 ± 0,4	-	58,1 ± 1,0 ^a
<2 µm L10	61,9 ± 0,2	62,8 ± 0,2	60,2	62,1 ± 1,0 ^b
L11	59,3 ± 0,5	61,1 ± 0,7	-	60,2 ± 1,1 ^a
<2 µm L11	64,3 ± 0,4	64,7 ± 0,3	64,2	64,4 ± 0,4 ^b
L15	60,8 ± 0,4	61,5 ± 0,5	-	61,1 ± 0,6 ^a
<2 µm L15	68,3 ± 0,1	67,4 ± 0,2	68,2	67,9 ± 0,5 ^b

^a KVK stanovené roztokmi BaCl₂ a [Cu Trien]²⁺.

^b KVK stanovené roztokmi CH₃COONH₄, BaCl₂ a [Cu Trien]²⁺.

Merný povrch (MP)

Dôležitou vlastnosťou smektitov je ich veľký merný povrch. Merné povrchy vzoriek L1-L30 (<63 µm frakcie), ktoré sa získali retenciou pár etylénglykol monoetyléru (EGME), sú uvedené na obr. 7. Hodnoty sú v rozmedzí 289 (L4) - 502 (L2) m².g⁻¹. MP vykazujú nízke hodnoty v dôsledku prítomnosti sprievodných minerálov vo vzorkách okrem smektitu, ktorý je primárnym faktorom vplyvujúcim na hodnoty MP. Veľkosť a počet pórov sú ďalšie parametre, ktoré sa prejavujú na množstve adsorbovaného EGME, preto na obr. 7 nie je zreteľná korelácia medzi obsahom smektitu a príslušnými MP.



Obrázok 7. Merný povrch (m².g⁻¹) verzus obsah smektitu (hm. %) pre L1-L30.

Porovnanie hodnôt merných povrchov pôvodných vzoriek L10, L11 a L15 (obsah smektitu 52, 56, 50 hm. %) a ich jemných frakcií sú uvedené v tab. 2. Porovnateľné obsahy smektitov v pôvodných vzorkách sa prejavili aj v porovnateľných afinitách ich povrchov voči EGME. Vyšší obsah smektitu v separovaných frakciách sa prejavil vo zvýšených hodnotách ich merných povrchov v porovnaní s pôvodnými vzorkami o 31, 41 a 37 %.

Tabuľka 2. Merné povrchy vzoriek L10, L11 a L15 (pôvodné a <2 μm frakcie).

vzorka	EGME merný povrch (m ² .g ⁻¹)	
	pôvodná	<2 μm frakcia
L10	458 ± 3	599 ± 3
L11	458 ± 2	644 ± 4
L15	460 ± 2	630 ± 3

Geotechnické vlastnosti Ca²⁺-bentonitov

Tabuľka 3 sumarizuje geotechnické vlastnosti šiestich vzoriek bentonitov. Medze tekutosti sa pohybujú medzi 64 % až 80 %. Adsorpcia vody sa mení od 123 % do 265 %. Voľné napučovanie je na úrovni 3,5 až 5 %. Geotechnické parametre vzoriek sú typické pre Ca²⁺-bentonity s nízkou adsorpčnou schopnosťou voči vode. Koeficienty filtrácie (*k*) vzoriek L1, L15 a L22 sú rádovo 10⁻¹¹ m.s⁻¹, teda prekvapujúco nízke a indikujú, že *k*-hodnoty Ca²⁺-bentonitu z ložiska Lieskovec s obsahom smektitu 40-50 hm. % sú na rovnakej úrovni ako sa zistilo pre Na⁺-bentonity (Jessberger a kol., 1985; Egloffstein, 1996; Dananaj a Frankovská, 2004). Ca²⁺-bentonit s obsahom smektitu do 50 hm. % a koeficientom filtrácie na úrovni 10⁻¹¹ m.s⁻¹ spĺňa primárnu podmienku použitia bentonitu

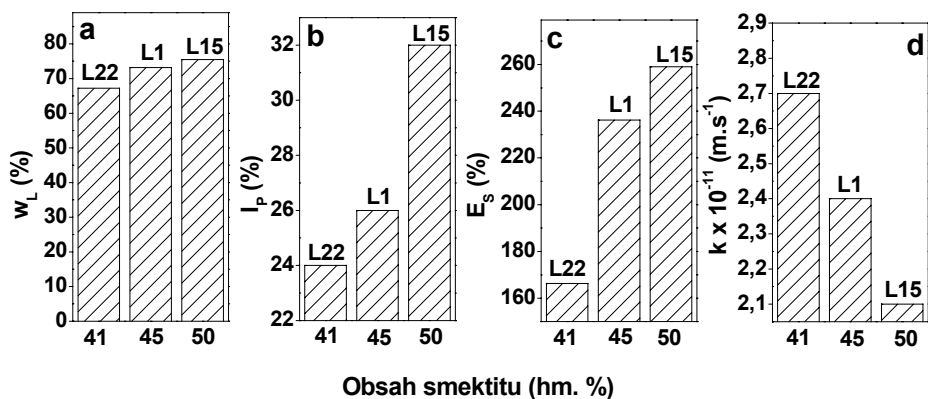
pre tesniace účely. Na⁺-bentonity pre tesniace účely by mali dosahovať medze tekutosti 300 až 500 %, adsorpcie vody podľa Enslina 400 až 600 % a voľné napučíavanie 18 až 28 % (Janotka *a kol.*, 2002). Na rozdiel od Ca²⁺-bentonitu, ich typickou vlastnosťou je vysoká adsorpčná schopnosť voči vode, ktorá je spojená s napučíaváním a zväčšovaním objemu. V geosyntetickej ílovej rohoži sa preto aplikujú Na⁺-bentonity a nie ich Ca²⁺-formy, aj napriek rovnakým hodnotám koeficientov filtrácie. Z výsledkov vyplýva, že koeficient filtrácie Ca²⁺-bentonitu s obsahom smektitu 40-50 hm. % dosahuje úroveň 10⁻¹¹ m.s⁻¹, a že Ca²⁺-bentonit treba natrifikovať pre jeho nízku adsorpčnú schopnosť voči vode, ktorú treba zvýšiť na hodnotu požadovanej napučíavosti pre aplikácie v geotechnickej ílovej rohoži. Z pohľadu praxe možno predpokladať, že koeficienty filtrácie 10⁻¹¹ m.s⁻¹ naznačujú možnosť použitia bentonitu z ložiska Lieskovec ako výplne viazanej v geosyntetickej ílovej rohoži; ale ostatné geotechnické vlastnosti (medza tekutosti a adsorpcia vody podľa Enslina, voľná napučíavosť) dosahujú nízke hodnoty v porovnaní s výplňou v priemyselne vyrábanej ílovej rohoži Tatrabent (Janotka *a kol.*, 2002). V tab. 3 stanovené medze tekutosti a plasticity, adsorpcie vody a voľnej napučíavosti potvrdzujú tieto závery. Minoritné rozdiely v hodnotách koeficientov filtrácie (2,7 až 2,1×10⁻¹¹ m.s⁻¹) sú dôsledkom odlišného obsahu smektitu. Vzorka L15 s najvyšším obsahom smektitu 50 hm. % má najnižšiu priepustnosť. Ďalším významným výsledkom je skutočnosť, že prímes kalcitu evidentne nezvyšuje priepustnosť vzorky L22. Potvrdzuje sa tak, že obsah smektitu iba 41 hm. % v Ca²⁺-bentonite postačuje na dosiahnutie koeficientu filtrácie na úrovni 10⁻¹¹ m.s⁻¹.

Tabuľka 3. Geotechnické vlastnosti bentonitov.

Vlastnosť	L1	L4	L5
Medza plasticity w_P (%)	47	35	33
Medza tekutosti w_L (%)	73	70	64
Index plasticity I_P (%)	26	45	31
Adsorpcia vody (Enslin) E_S (%)	236	123	127
Voľné napučíavanie (%)	4	4	3,5
Koeficient filtrácie k (m.s ⁻¹)	2,4×10 ⁻¹¹	-	-
	L11	L15	L22
Medza plasticity w_P (%)	48	44	43
Medza tekutosti w_L (%)	80	76	67
Index plasticity I_P (%)	32	32	24
Adsorpcia vody (Enslin) E_S (%)	265	259	166
Voľné napučíavanie (%)	5	4,5	4
Koeficient filtrácie k (m.s ⁻¹)	-	2,1×10 ⁻¹¹	2,7×10 ⁻¹¹

Závislosti medze tekutosti; indexu plasticity; adsorpcie vody podľa Enslina a koeficientu filtrácie na obsahu smektitu vzoriek L1, L15 a L22 ilustruje obr. 8. So zvyšujúcim sa obsahom smektitu narastajú medze tekutosti (obr. 8a), indexy plasticity (obr. 8b) a adsorpcie vody podľa Enslina (obr. 8c). Naopak, hodnoty koeficientov filtrácie sa znižujú (obr. 8d). Tieto závislosti

potvrdzujú, že obsah smektitu v bentonite je rozhodujúcou premennou pre geotechnické vlastnosti vzoriek. Jednotlivé geotechnické charakteristiky (w_L , E_S a k) sa menia už pri minimálnych rozdieloch v obsahu smektitu.



Obrázok 8. Závislosti testovaných vzoriek.

Geotechnické vlastnosti Na⁺-bentonitov

Na základe predchádzajúcich výsledkov sa pripravili Na⁺-formy vzoriek L4, L5, L11 a L15, ich geotechnické vlastnosti uvádza tab. 4. Bentonity L4 a L5 obsahujú najmenej smektitu (31 a 29 hm. %), kým L11 a L15 naopak najviac (56 a 50 hm. %). V tab. 4 sú aj geotechnické parametre bentonitu Jelšový potok, ktorý sa využíva ako rozhodujúca zložka v zmesnej minerálnej náplni v geosyntetickej ílovej rohoži Tatrabent. Na⁺-formy bentonitov charakterizuje hydrofilnosť, čoho dôsledkom je vysoká adsorpčná schopnosť voči vode a napučivosť v porovnaní s Ca²⁺-formami bentonitov (Luckham a Rossi, 1999). V súlade s predpokladom; medze tekutosti, adsorpcie vody a voľné napučovanie natrifikovaných vzoriek sú vyššie v porovnaní s pôvodnými Ca²⁺-formami (tab. 3).

Tabuľka 4. Geotechnické vlastnosti Na⁺-foriem bentonitov.

	Na-JP	Na-L4	Na-L5	Na-L11	Na-L15
Medza tekutosti w_L (%)	338	120	116	170	163
Medza plasticity w_P (%)	27	35	29	43	42
Adsorpcia vody (Enslin) E_S 24 h (%)	795	247	243	363	360
Voľné napučovanie (%)	26	9	9	15	11
Koeficient filtrácie $k \times 10^{-11}$ (m.s ⁻¹)	0,3	1,3	1,6	0,3	0,9

Geotechnické parametre Na⁺-bentonitu z ložiska Lieskovec sa po natrifikácii zlepšili, ale nie na hodnoty verifikované praxou pre Tatrabent (Janotka a kol., 2002), aj keď namerané koeficienty filtrácie sú na úrovni 10⁻¹¹ m.s⁻¹. Natrifikované Na⁺-formy bentonitov z ložiska Lieskovec ani pri najvyššom obsahu smektitu nepreukazujú adsorpčné schopnosti voči vode postačujúce pre použitie

v minerálnej náplni pre geosyntetickú ílovú rohož. Z výsledkov vyplýva, že reálne možným technickým riešením využitia natrifikovaného bentonitu z ložiska Lieskovec môže byť použitie bentonitových zmesí.

Geotechnické vlastnosti zmesných foriem Ca^{2+} - a Na^+ -bentonitov

Zmesné systémy sa pripravili z bentonitov L4, L5, L11 a L15 a z bentonitu Jelšový potok (JP) s obsahom smektitu 64 hm. %. Tento slúžil ako zložka zlepšujúca geotechnické vlastnosti zmesi. Ekonomickým cieľom bolo zistiť, či je možná čiastočná náhrada drahšieho bentonitu JP lacnejším bentonitom L tak, aby zmes mala požadované geotechnické vlastnosti. Pripravili sa zmesi L:JP v hmotnostnom pomere 65:35, 75:25 a 85:15 (tab. 5 a 6). Rozhodujúce geotechnické parametre (w_L a E_s) zmesných bentonitov sa po prídavku bentonitu JP zlepšili v porovnaní s pôvodnými vzorkami L4, L5, L11 a L15. To je dôsledok zvýšeného obsahu smektitu v zmesných bentonitových systémoch a tiež nižšieho obsahu Fe v ich štruktúre v porovnaní s bentonitom L. Stucki (1988) potvrdil, že adsorpčné schopnosti smektitu sú ovplyvnené typom centrálnych atómov v štruktúre a že zvýšený obsah oktaedrického Fe(III) spôsobuje nižšiu retenciu vody. Po pridaní bentonitu z JP k bentonitu L sa zvýšili hodnoty medze tekutosti, adsorpcie vody a voľného napučievania vo všetkých zmesných bentonitových systémoch. Vyšší podiel JP v zmesi sa premietol do vyšších hodnôt geotechnických parametrov. Pri konštantnom obsahu smektitu v bentonite JP závisí miera zvýšenia geotechnických parametrov najmä od obsahu smektitu v bentonite L. Prídavok bentonitu JP významne zvýšil medzu tekutosti, adsorpciu vody a voľné napučevanie najmä v zmesných bentonitových systémoch L11/JP a L15/JP v dôsledku vyšších obsahov smektitu v L11 a L15 (56 resp. 50 hm. %) v porovnaní s L4 a L5.

Tabuľka 5. Geotechnické vlastnosti Ca^{2+} -zmesi.

zmes	w_L (%)	w_P (%)	voľné napučevanie (%)	E_s (%)
L4/JP-65/35	99	41	4,5	237
L4/JP-75/25	97	39	4	232
L4/JP-85/15	90	37	4	227
L5/JP-65/35	90	43	4	236
L5/JP-75/25	86	40	3,5	213
L5/JP-85/15	85	40	3,5	190
L11/JP-65/35	109	38	5	352
L11/JP-75/25	101	40	4	345
L11/JP-85/15	95	40	4	334
L15/JP-65/35	102	42	5	353
L15/JP-75/25	98	44	4	343
L15/JP-85/15	97	39	4	333

Najvyšší pozitívny účinok obsahu smektitu sa prejavil v zmesných bentonitových systémoch Na-L11/JP-65/35 a Na-L15/JP-65/35. Dosažené výsledky umožňujú oprávnene predpokladať, že zmesné bentonitové systémy Na-L11/JP a Na-L15/JP, najmä tie s hmotnostným pomerom L/JP = 65/35 sú vhodné pre využitie v geosyntetickej ílovej rohoži. Tento predpoklad treba preveriť skúškami geosyntetickej ílovej rohože vyplnenej uvedenými zmesnými bentonitmi a porovnaním získaných dát s hodnotami získanými z testov priemyselne vyrábanej georohože Tatrabent.

Tabuľka 6. Geotechnické vlastnosti Na⁺-zmesi.

zmes	w _L (%)	w _P (%)	voľné napučíavanie (%)	E _S (%)	k × 10 ⁻¹² (m.s ⁻¹)
Na-L4/JP-65/35	261	43	13	404	11
Na-L4/JP-75/25	252	44	12	363	84
Na-L4/JP-85/15	249	41	10	312	97
Na-L5/JP-65/35	206	45	13	373	12
Na-L5/JP-75/25	149	45	8	293	14
Na-L5/JP-85/15	136	41	6	237	25
Na-L11/JP-65/35	335	43	15	440	5,9
Na-L11/JP-75/25	307	44	13	386	8
Na-L11/JP-85/15	284	40	12	356	14,4
Na-L15/JP-65/35	289	44	14,5	436	7,7
Na-L15/JP-75/25	243	44	13	380	8,9
Na-L15/JP-85/15	222	41	11	336	17,5

ZÁVERY PRÁCE

Ložisko bentonitu Lieskovec je relatívne homogénne vzhľadom na minimálne rozdiely v mineralogickom zložení. Bentonit obsahuje prímesové minerály ako kaolinit (5-17 hm. %), kremeň (3-28 hm. %), muskovit/illit (3-16 hm. %), vulkanické sklo (6-14 hm. %), ortoklas (1-12 hm. %), opál (1-8 hm. %) a cristobalit (1-3 hm. %).

Dominantný minerál vo všetkých vzorkách je Fe-montmorillonit, ktorý dosahuje vo vzorkách 29-56 hm. %. Proces separácie frakcií s veľkosťou častíc <2 μm má za následok zvýšenie obsahu smektitu až na 75 hm. %. Dokonale sa podarilo odstrániť iba prímesové minerály s väčšou veľkosťou častíc ako sú kremeň a živce.

Štruktúrne Fe(III) je viazané najmä vo vrstevnatých silikátoch, predstavuje 70-90 % celkového Fe vo vzorkách bentonitu z ložiska Lieskovec, kým obsah Fe(II) je menej ako 5 %. Zvyšok Fe je viazaný vo forme oxidov a/alebo oxohydroxidov Fe, z ktorých dominujú mikrokryštalické formy goethitu a hematitu, pravdepodobne s čiastočnou substitúciou atómov Fe atómami Al.

Nízke hodnoty kationovýmenných kapacít v rozmedzí 35 (L5, L12) - 61 meq/100 g (L11, L15) súvisia s nízkym obsahom horčíka v oktaedrickej sieti montmorillonitu. Hlavný faktor vplyvajúci na hodnoty KVK je obsah smektitu, ktorý dominantne ovplyvňuje aj hodnoty geotechnických parametrov.

Geotechnické vlastnosti bentonitu z ložiska Lieskovec ako medza tekutosti v rozmedzí 64-80 % a adsorpcia vody podľa Enslina s hodnotami 123-265 %, sú nepostačujúce pre využitie bentonitu vo funkcii geosyntetickej ílovej rohože. Avšak, koeficienty filtrácie, ktoré sú 10⁻¹¹ m.s⁻¹ spĺňajú primárnu požiadavku materiálu pre tesniace účely.

Natrifikačný proces Ca²⁺-bentonitu Lieskovec na Na⁺-formu má za následok zvýšenie medzí

tekutosti o 95 % a adsorpcií vody podľa Enslina o 65 % v porovnaní s pôvodnými Ca^{2+} -formami.

Prídavok kvalitnejšieho Ca-JP bentonitu (z Jelšového potoka), s obsahom smektitu 64 hm. %, k Ca-L bentonitu spôsobil zlepšenie geotechnických vlastností: medze tekutosti sa zvýšili o 20 % a hodnoty adsorpcií vody podľa Enslina o 50 % v porovnaní s pôvodnými Ca-L vzorkami. Značné zlepšenie geotechnických parametrov zmesných systémov sa docielilo natrifikáciou. Koeficienty filtrácie sú dostatočne nízke - $10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$. Medze tekutosti a hodnoty adsorpcií vody podľa Enslina zmesných systémov, ktoré obsahujú 65 hm. % Na-(L11 a L15) a 35 hm. % Na-JP bentonitov spĺňajú požiadavky potrebné pre využitie bentonitu v GCL.

JP bentonit slúži ako korekčná zložka vylepšujúca rozhodujúcim spôsobom napučiacie a tesniace vlastnosti zmesi.

Severná časť ložiska Lieskovec je najvhodnejšia pre GCL účely, nakoľko táto oblasť obsahuje bentonit s najvyšším obsahom smektitu 50-56 hm. %.

Parciálna náhrada kvalitnejšieho a drahšieho Na-JP bentonitu, ekonomicky menej náročným a obsahovo na smektit chudobnejším Na-L bentonitom, sa docieli zníženie ceny bentonitovej výplne o 12 % v porovnaní s komerčne využívaným GCL produktom - Tatrabent.

VEDECKÝ A TECHNOLOGICKÝ PRÍNOS PRÁCE

Komplexne sa charakterizovalo ložisko bentonitu Lieskovec, získali sa nové poznatky o kvalitatívnom zložení tohto bentonitu. Zistilo sa, že dominantným minerálom je Fe-montmorillonit. Kationovýmenné kapacity a geotechnické vlastnosti, medza tekutosti a adsorpcia vody podľa Enslina, priamo závisia od obsahu smektitu v bentonite. Stanovili sa geotechnické vlastnosti Ca^{2+} - a Na^{+} -foriem bentonitov a aj zmesných bentonitových systémov (L/JP). Zistila sa aplikovateľnosť zmesi bentonitov s 65 hm. % Na-L a 35 hm. % Na-JP, s minimálnym obsahom smektitu >50 hm. %, ako výplne do geosyntetických ílových rohoží.

LITERATÚRA

- Brindley, G.W., Brown, G. (1980) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London, Mineralogical Society.
- Browning, G.R.J. (1998) *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. B* **107**, 120-129.
- Borden, D., Giese, R. F. (2001) *Clays Clay. Miner.* **49**, 444-445.
- Bouazza, A. (2002) *Geotext. Geomembr.* **20**, 3-17.
- Dananaj, I., Frankovská, J. (2004) Permeability of fine-grained soils. *Geol. Mag. SGUDS* **10**, 305-312.
- Eberl, D.D. (2003) User's guide to RockJock – a program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. U.S. Geological Survey, Open-File Report 03-78, p. 40.
- Egloffstein, T. (1996) Bentonite as sealing material in geosynthetic clay liner. In: Proceedings 1st European Geosynthetics Conf. EUROGEO Maastricht, Netherlands, 799-805.
- Gillman, G.P. (1979) *Austral. J. Soil Res.* **17**, 129.
- Farmer, V.C. (1974) Layer silicates. In: Farmer V. C. (Ed.) Infrared spectra of minerals. Mineral. Soc., London, 331-363.
- Janotka, I., Kišš, Š., Baslik, R. (2002) *Appl. Clay Sci.* **21**, 21-31.
- Jessberger, H.L., Ebel, W., Beine, R.A. (1985) Bentonite treated colliery spoil for sealing waste disposals. In: Proceedings 11th International conference on soil and foundation engineering. San Francisco, USA, 1193-1198.
- Koerner, R.M. (1994) Geosynthetic clay liners. Chapter 6, Designing with Geosynthetics, 3rd Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 624-657.
- Koerner, R.M., Soong, T.Y., Koerner, G.R., Gontar, A. (2001) *Geotext. Geomembr.* **19**, 413-425.
- Luckham, P.F., Rossi, S. (1999) *Adv. Colloid Interface Sci.* **82**, 43-92.
- Mackenzie, R.C. (1951) *J. Colloid Sci.* **6**, 219.

- Madejová, J., Komadel, P., Čičel, B. (1992) *Geol. Carpathica, Ser. Clays* **43**, 9-12.
- Meier L.P., Kahr G. (1999) *Clays Clay Miner.* **47**, 386.
- Murad, E., Cashion, J. (2004) Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization. Kluwer academic publishers. Massachusetts, USA, 159-188.
- Shackelford, C.D., Benson, C.H., Katsumi, T., Edil, T.B., Lin, L. (2000) *Geotext. Geomembr.* **18**, 133-161.
- STN 72 1013 Laboratórne stanovenie medze plasticity zemín (1967).
- STN 72 1014 Laboratórne stanovenie medze tekutosti zemín (1968).
- STN 72 1020 Laboratórne stanovenie priepustnosti zemín (1990).
- STN 72 1029 Stanovenie adsorpcie vody podľa Enslina (1975).
- Stucki, J.W. (1988) Iron in smectites. In: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (Eds.) Iron in soils and clay minerals. D. Reidel, Dordrecht, 625-675.
- Šucha, V., Galko, I., Madejová, J., Kraus, I. (1996) *Miner. Slovaca* **28**, 129-134.

ZOZNAM PUBLIKÁCIÍ V CC ČASOPISOCH

1. **Andrejkovičová, S.**, Madejová, J., Czimerová, A., Galko, I., Dohrmann, R., Komadel, P. (2006) Mineralogy and chemistry of Fe-rich bentonite from Lieskovec deposit (Central Slovakia). *Geologica Carpathica* **57**, 371-378.
2. Madejová, J., **Andrejkovičová, S.**, Bujdák, J., Čeklovský, A., Hrachová, J., Valúchová, J., Komadel, P. (2007) Characterization of products obtained by acid leaching of Fe-bentonite, *Clay Minerals* **42**, 527-540.
3. **Andrejkovičová, S.**, Janotka, I., Komadel, P. (2008) Evaluation of geotechnical properties of bentonite from Lieskovec deposit, Slovakia. *Applied Clay Science* **38**, 297-303.
4. Komadel, P., Anastácio, A.S., **Andrejkovičová, S.**, Stucki, J.W. (2008) Iron phases identified in bentonite from the Lieskovec deposit (Slovakia) by variable-temperature Mössbauer spectroscopy. *Clay Minerals* (v tlači).
5. **Andrejkovičová, S.**, Rocha, F., Janotka, I., Komadel, P. (2008) Blends of sodium Al-rich and Fe-rich bentonites - potentially suitable fillers for geosynthetic clay liners. *Geotextiles and Geomembranes* (v tlači).
6. Frankovská, J., **Andrejkovičová, S.**, Janotka, I. (2008) Behavior of Na-bentonite and attapulgite mixture in sodium chloride solution. *Applied Clay Science* (zaslané).

PRÁCE PREZENTOVANÉ NA KONFERENCIÁCH A SEMINÁROCH

1. **Andrejkovičová, S.** (2004) Základná charakterizácia bentonitu z ložiska Lieskovec. "Pokroky v anorganickej chémii" Modra-Piesok, Slovensko (prednáška)
2. **Andrejkovičová, S.**, Hrachová, J., Komadel, P. (2004) Basic characterization of bentonite from Lieskovec deposit. MECC' 04, Miskolc, Maďarsko (poster)
3. **Andrejkovičová, S.**, Hrachová, J., Komadel, P. (2005) Basic characterization of bentonite from Lieskovec deposit. Annual Symposium of the Polish Clay Group. Wroclaw-Sobótka, Poľsko (poster)
4. **Andrejkovičová, S.** (2005) Základná charakterizácia chemického a mineralogického zloženia bentonitu z ložiska Lieskovec. Súťaž mladých vedeckých pracovníkov ÚACH SAV, Bratislava (prednáška)
5. **Andrejkovičová, S.** (2006) Chemické a geotechnické vlastnosti bentonitu z ložiska Lieskovec. "Pokroky v anorganickej chémii", Cikháj, Česká republika (prednáška)
6. **Andrejkovičová, S.**, Janotka, I., Komadel, P. (2006) Phase composition and geotechnical evaluation of bentonite from Lieskovec, Central Slovakia. MEEC' 06. Opatija, Chorvátsko (poster)

7. **Andrejkovičová, S.** (2006) Chemical and geotechnical properties of bentonite from Lieskovec deposit. Súťaž mladých vedeckých pracovníkov ÚACH SAV, Bratislava (prednáška)
8. **Andrejkovičová, S.**, Janotka, I., Komadel, P. (2006) Phase composition and geotechnical evaluation of bentonite from Lieskovec, Central Slovakia. Workshop na nové trendy v spektroskopických metódach využívaných pre výskum prírodných nanokompozitov. Smolenice, Slovensko (poster)
9. **Andrejkovičová, S.**, Frankovská, J., Janotka, I. (2007) Sodium bentonite-attapulgitite filler for geosynthetic clay liners with increased resistance to salt waters. Euroclay 2007, Aveiro, Portugalsko (poster)

SUMMARY

The community increasingly focuses on broader uses of raw materials, occurring in relatively sufficient amounts. Among them, bentonites play very important role in the environmental applications. Results presented herein are related to the yet comprehensively unexplored Fe-rich bentonite from Lieskovec deposit, Central Slovakia.

The objective of this study was complex investigation of Lieskovec bentonite deposit. This bentonite was developed from andesitic pyroclastics; the dominant mineral in all the samples is iron-rich montmorillonite, covering 29 to 56 mass % in the samples. The accessory minerals include kaolinite (5-17 mass %), quartz (3-28 mass %), muscovite/illite (3-16 mass %), volcanic glass (6-14 mass %), orthoclase (1-12 mass %), opal (1-8 mass %) and cristobalite (1-3 mass %). Structural Fe(III) is mainly in phyllosilicates accounting for 70 % to 90 % of the total Fe in the unfractionated samples; less than 5 % is Fe(II). The remainder of the Fe is present in oxide and/or oxyhydroxide phases dominated by poorly ordered goethite and hematite with possibly some maghemite.

Basic properties of bentonites result from the structure of the smectites. Size fractionation did not lead to pure smectite. Kaolinite and mica were not successfully removed. Quartz and feldspars were dismantled effectively. Non-clay minerals contribution decreased. Smectite content increased after separation up to 75 mass %.

Low cation exchange capacities between 35 and 61 meq/100 g are caused also by low magnesium content in the octahedral sheets of montmorillonite, suggesting lower isomorphic Mg for Al substitution in the octahedral sheets of smectite and thus its lower octahedral charge. The main factor influencing CECs is smectite content affecting dominantly also the geotechnical properties.

Geotechnical properties of Lieskovec bentonite, such as liquid limit in range 64-80 % and water adsorption by Enslin test 123-265 % were insufficient for utilization in geosynthetic clay liners. However, low permeability coefficients of the order 10^{-11} m.s⁻¹ fulfill the primary requirement for sealing purposes. Natrification process of Ca²⁺-Lieskovec samples to their Na⁺-counterparts resulted in increased liquid limit values by 95 % and water adsorption by Enslin test by 65 % in comparison with the Ca²⁺-forms. Addition of Ca-JP bentonite of higher quality (smectite content 64 %) to Ca-L bentonite caused enhancement of the geotechnical properties: liquid limit increases by 20 %, water adsorption by Enslin test by 50 % in comparison with the raw Ca-L samples. After natrification of the blends with soda ash the geotechnical parameters were markedly improved. Permeability coefficients of all the blends were satisfactorily low, of the order of 10^{-11} m.s⁻¹. The liquid limit and water absorption values of the blend containing 65 mass % of Na(L11 and L15) and 35 mass % of Na-JP bentonites meet all requirements on geotechnical parameters of bentonites used in GCLs.

Partial substitution of smectite-richer and more expensive Na-JP bentonite with the less expensive and lower in smectite Na-L bentonite would reduce the expenses for the bentonite filler by about 12 % compared to commonly used Tatrabent GCL filler.