

Charakterizácia bentonitu z ložiska Hliník nad Hronom (jastrabská formácia štiavnického stratovulkánu, Západné Karpaty)

Peter Uhlík¹, Martin Jánošík¹, Ivan Kraus¹, Martin Pentrák² & Mária Čaplovičová¹

¹Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, uhlík@fns.uniba.sk

²Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava 45, Slovensko

AGEOS Characterisation of bentonite from Hliník nad Hronom deposit (Jastrabá Formation of the Štiavnica stratovolcano, Western Carpathians)

Abstract: The Hliník nad Hronom bentonite deposit is situated in Jastrabá Formation on the NW margin of the Štiavnické vrchy Mts. Geological exploration was realised in the deposit at the end of eighties. The bentonite was described as lower quality. The deposit is very rarely operated. The purpose of presented study was characterisation of the bentonite predominantly by actual X-ray diffraction techniques and infrared spectroscopy and comparison of the Hliník nad Hronom deposit with other Western Carpathian bentonites. Studied bentonite and bentonized rhyolitic tuff from Hliník nad Hronom were composed of 30–53 wt % of Al-Mg montmorillonite, 19–45 wt % of opal-C or opal-CT, mostly less than 14 wt % of volcanic glass and less than 10 wt % of K-feldspar. Also illite, biotite, kaolinite and other were determined as minor and trace mineral phases. Cation-exchange capacity (CEC) of bulk rock samples ranged from 30 to 65 meq/100g. CEC was significantly higher in clay fraction (85–95 meq/100g) that is in good correlation with presence of almost pure montmorillonite. The BWA analysis of montmorillonite 001 XRD peaks was performed to calculate the mean crystallite size and the crystallite size distribution. Surface controlled crystal growth mechanism was determined for Hliník nad Hronom's montmorillonite according to calculated parameters of lognormal particle thickness distribution (α and β^2), similarly as for other Western Carpathian smectites. The mean thickness of smectite particles from Hliník nad Hronom (about 6.78 nm) belongs to the lowest values that were calculated for Western Carpathian smectites. Based on the presented results and previous knowledge, we can assume that the deposit originated in lacustrine environment. The insufficient fluid flow rate caused the precipitation of high amount of opal-C or/and opal-CT. The crystallisation temperature of smectites was low, only 20–50°C, at the bentonitization of rhyolitic tuff of Hliník nad Hronom area.

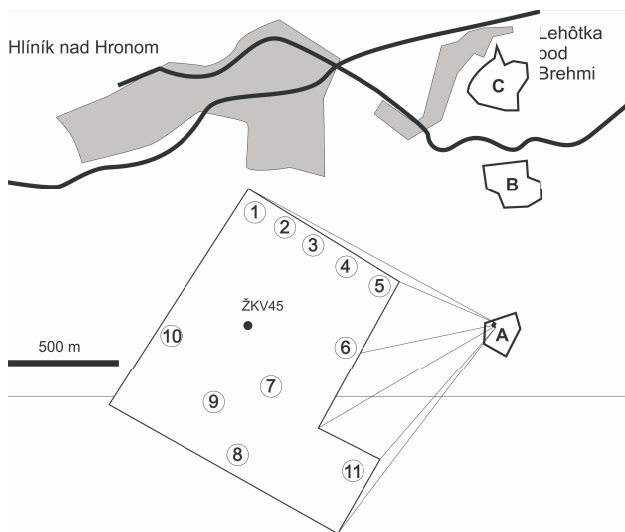
Key words: bentonite, Hliník nad Hronom, montmorillonite, opal-C/CT, CEC, thickness distributions

ÚVOD

Bentonit je ílová hornina obsahujúca prevládajúce množstvo smektitu. Smektitové ílové minerály patria do skupiny vrstevnatých hydratovaných alumosilikátov s typom vrstvy 2:1. Hlavným reprezentantom smektitových minerálov je montmorillonit. Smektity majú niekoľko unikátnych vlastností. Sú schopné vymieňať kationy v medzivrstvách za iné kationy prípadne organické látky, ktoré prevládajú v danom prostredí. Ich kapacita vymeniteľných kationov (KVK) je jedna z najväčších medzi nerastnými surovinami (80–150 meq/100g). Pri styku s vodou môže smektit zväčšiť svoj objem viac ako 12-násobne. Táto vlastnosť sa nazýva expandabilita. Malé častice smektitov zväčša pod 1 mikrometer majú za následok ďalšiu dôležitú vlastnosť smektitov – vysoký merný povrch. Expandabilita a malé častice spôsobujú aj vysokú plasticitu a veľmi dobré tesniace vlastnosti bentonitov (Grim, 1968; Šucha, 2001). Uvedené vlastnosti predurčujú bentonit k tomu, aby bol environmentálnou nerastnou surovinou, napr. ako súčasť inžinierskych bariér hlbinných úložísk vyhoreného jadrového paliva a vysokoradioaktívneho odpadu. Hlavná časť celosvetovej produkcie (~10 mil. t) sa však používa v hutníctve

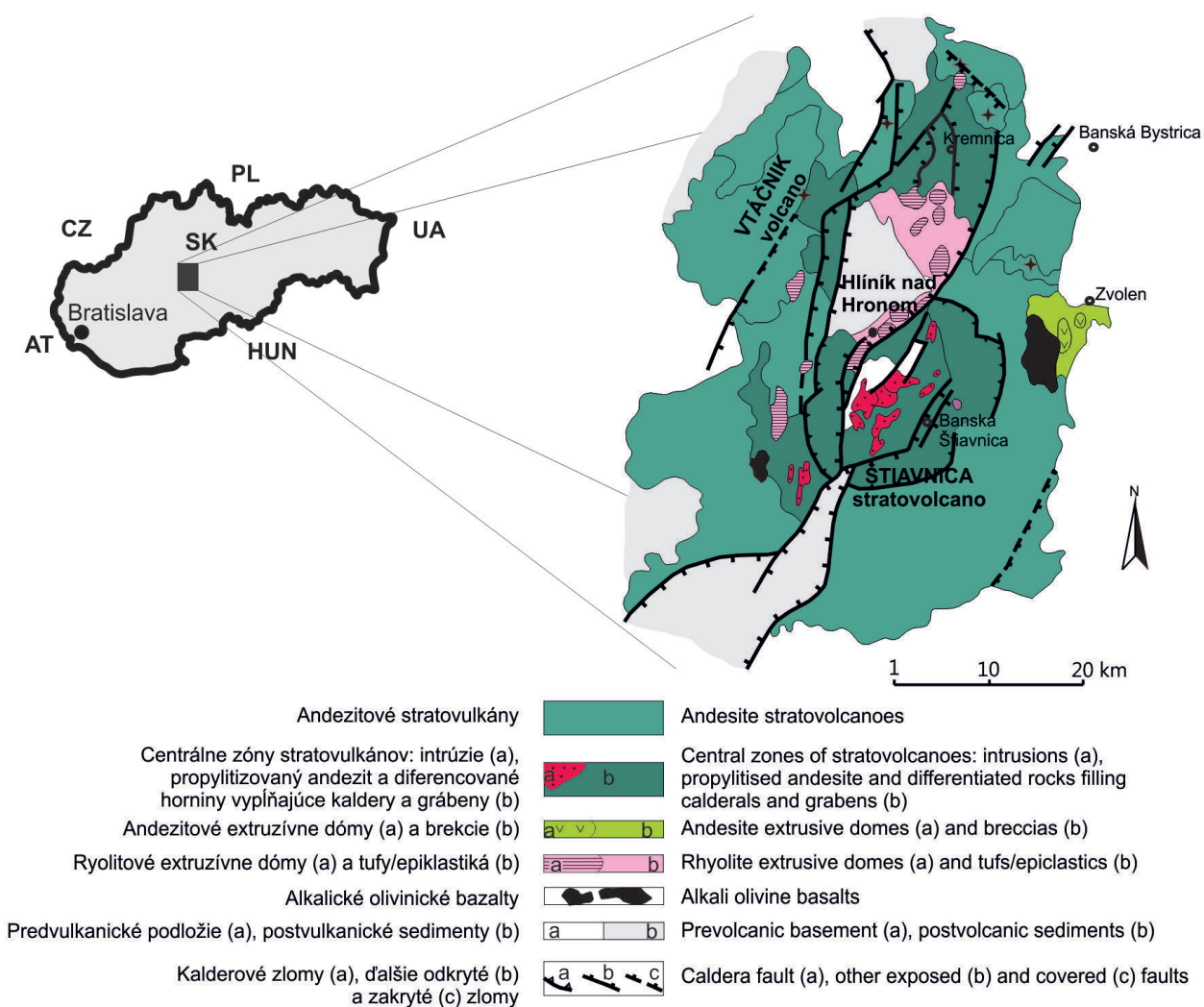
pri peletizácii železných rúd, v zlievarenstve (prísada do odlievacích foriem), ako podstielka pre domáce zvieratá, vo vrtných výplachoch a v stavebníctve (Eisenhour & Reisch, 2006; Pusch, 2006; Virta, 2011). Vznik bentonitov je spojený predovšetkým s alteráciou vulkanického skla, preto ďalšími sprievodnými minerálmi smektitov sú minerály charakteristické pre vulkanické horniny: živce, kremeň a iné modifikácie SiO₂, biotit, pyroxény, zirkón atď. (Grim, 1968; Christidis & Huff, 2009).

Na Slovensku sa bentonity nachádzajú v neogénnych komplexoch východoslovenskej panvy a stredoslovenských neovulkanitov. Vznikli ako produkty alterácie ryolitových a andezitových vulkanoklastík prevažne vo vodnom prostredí (Gregor & Čičel, 1969; Šucha, 2001; Andrejkovičová et al., 2006). Na území Slovenska je evidovaných 22 ložísk bentonitu, z ktorých je 7 ťažených s celkovou ročnou produkciou približne od 100 do 150 tisíc ton (Baláž & Kušík, 2010). Pravidelne sa však ťažia len dve. V oblasti stredoslovenských neovulkanitov sú to ložiská Stará Kremnička – Jelšovský potok a Kopernica (Kraus, 2008). Bentonity patria k strategickým surovinám Slovenskej republiky. K najaktuálnejším otázkam súčasnosti v oblasti štúdia domácich bentonitov patrí ich stabilita v potencionálnych podmienkach pri



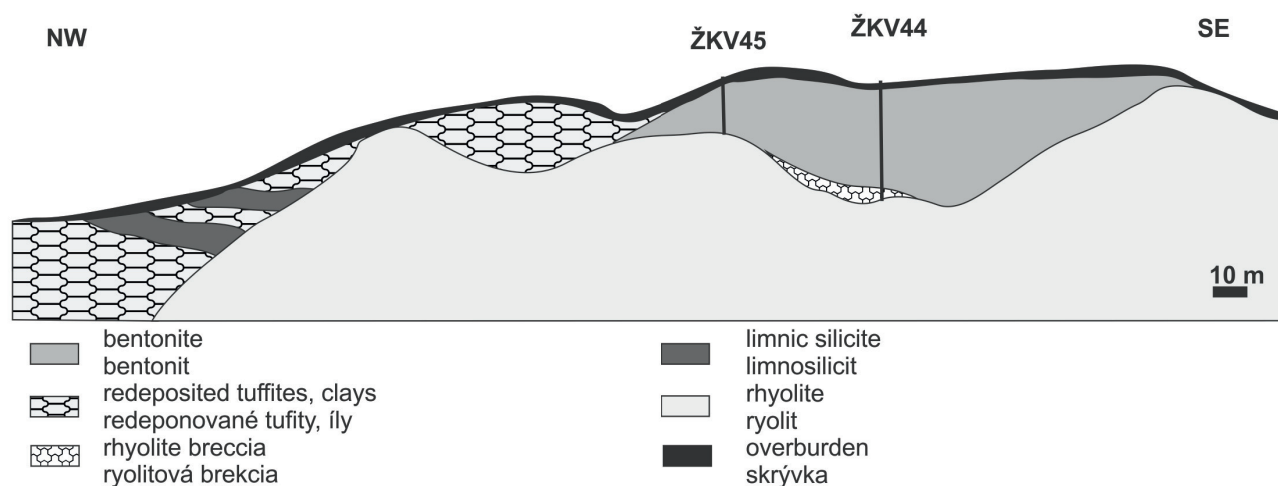
Obr. 1. Situačná mapa odberu vzoriek (1–11) a polohou staršieho vrtu ŽKV-45. A – dobývací priestor ložiska (DPL) Hliník nad Hronom – bentonit, B – DPL Hliník nad Hronom – stavebný kameň, ryolit, C – DPL Lehôtka pod Brehmi – perlit. Podľa mapového servera ŠGÚDŠ – ložiská (<http://mapserver.geology.sk:8080/loziska>)

Fig. 1. Localisation of studied samples (1 – 11) and older borehole ŽKV-45. A – mining area of Hliník nad Hronom bentonite deposit, B – mining area of building stone – Hliník nad Hronom rhyolite deposit, C – mining area of Lehôtka pod Brehmi perlite deposit. According to map server of State Geological Institute of Dionyz Stur-deposits (<http://mapserver.geology.sk:8080/loziska>)



Obr. 2. Zjednodušená schéma časti stredoslovenských neovulkanitov vrátane ložiska bentonitu Hliník nad Hronom (upravené podľa Konečný et al., 2001; Koděra & Lexa, 2010).

Fig. 2. Simplified structure of a part of the Central Slovakia Neogene Volcanic Field including Hliník nad Hronom bentonite deposit (modified after Konečný et al., 2001; Koděra & Lexa, 2010).



Obr. 3. Schematický profil ložiskom bentonitu Hliník nad Hronom podľa Zuberca et al. (1979). ŽKV 44 a 45 – čísla vrtov.

Fig. 3. Schematic profile of the Hliník nad Hronom bentonite deposit according to Zuberec et al. (1979). ŽKV 44 a 45 – borehole numbers.

hlbinom ukladaní rádioaktívneho odpadu (Šucha et al., 2005; Osacký et al., 2009, 2010; Striček, 2010; Galamboš et al., 2011).

Bentonitové ložisko Hliník nad Hronom, nachádzajúce sa v jastrabskej formácii na SZ okraji Štiavnických vrchov, bolo preštudované v rámci vyhľadávacieho prieskumu (Zuberec et al., 1979). Bentonit bol charakterizovaný ako surovina s premenlivými technologickými parametrami, ktoré spôsobuje predovšetkým mineralogické zloženie a stupeň rozloženia východzieho materiálu. Na ložisku boli vypočítané zásoby bentonitu kategórie C₂: 2 274 278 t. V súčasnosti sa neťaží. Cieľom predloženej práce je priniesť nové poznatky o minerálnom zložení bentonitového ložiska, predovšetkým použitím nových techník s využitím rtg. difrakčnej práškovej analýzy a IČ spektroskopie. Lepšia charakterizácia suroviny môže prispieť k nájdeniu potencionálneho využitia tohto ložiska. Súčasťou článku je aj porovnanie mineralogického zloženia ložiska Hliník nad Hronom s ostatnými ložiskami bentonitu nachádzajúcimi sa v Západných Karpatoch.

GEOLOGICKÁ A LOŽISKOVÁ CHARAKTERISTIKA ÚZEMIA

Študované ložisko bentonitu sa nachádza v katastri obce Hliník nad Hronom, 2,5 km JV od obce (Obr. 1). Ložisko je prístupné z hlavnej cesty Žiar nad Hronom – Nová Baňa neudržiavanou lesnou cestou v dĺžke 3 km.

Štiavnický stratovulkán je najväčšou vulkanickou štruktúrou na vnútornej strane karpatského oblúka (cez 2000 km²). Vyznačuje sa komplikovanou stavbou s diferencovanými vulkanickými produktmi, viacfázovým vývojom intruzívnych komplexov, vznikom kaldery a v závere vývojom hrástovej štruktúry. Produkty ryolitového vulkanizmu jastrabskej formácie (vrchný sarmat – panón), ktoré sledujú zlomovú zónu pri západnom okraji hodruško-štiavnickej hrásti a pokračujú pri východnom okraji Žiarskej kotliny do Kremnických vrchov, sú reprezentované tufmi, epiklastikami a lávovými telesami extruzívnych dómov, lávových prúdov, ložnými intrúziami a dajkami (Obr. 2; Konečný et al., 1998).

Priestor ložiska je sústredený na morfológicky výrazný chrbát v nadmorskej výške 440–485 m n. m. (Obr. 3). Chrbát, na ktorom sa rozprestiera ložisko, má ZSZ priebeh. Bentonity vystupujú spod ílovitého tuftického súvrstvia s limnosilicitmi – kotlinovej výplne, ktorá tvorí široký záliv medzi chrbátmi hlinických a vyhnianských ryolitov (Zuberec et al. 1979).

Skrývku na ložisku tvorí lesný humus a hnedá svahová hlina s úlomkami limnosilicitov a slabo rozložených ryolitov. Hrúbka kvartérneho pokryvu na ložisku je 0,3–3 m. Bentonitované ryolitové tufy sa tiahnu SV–JZ smerom v dĺžke 700 m a šírke 150–260 m. Údaje boli overené vrtmi ŽKV–44, ŽKV–45, ŽKV–46 a šachticami SŽ–113, SŽ–114. Overená hrúbka suroviny v príslušných dielach je od 2 m do 38 m. Priemerná hrúbka suroviny na ložisku je 20,9 m. Prakticky jediným ílovým minerálom na ložisku je montmorillonit. Len v malom množstve v spodnej časti vrtu ŽKV–46 sa vyskytuje ako prímies kaolinit. Pre hlinický bentonit je charakteristická prímies cristobalitu/opálu-C. V malom množstve tu vystupuje živec, sporadicky biotit. Zachované zvyšky materských hornín sú v prevažnej miere tvorené slabo premenenými ryolitickými pemzami do veľkosti 2 cm (Zuberec et al. 1979).

V roku 2005 ložisko získala spoločnosť Gemerská nerudná spoločnosť (GE.NE.S a. s.) a začala ťažbu.

MATERIÁL

Z bentonitového ložiska Hliník nad Hronom bolo v roku 2008 odobraných 11 povrchových vzoriek s hmotnosťou 1,5 až 2 kg (Obr. 1). Bentonity až bentonitované ryolitové tufy boli rozpadavé, zemitého vzhľadu a bielej až sivej farby (Tab. 1). Z uvedených 11 vzoriek sme vybrali 8 vzoriek na ďalšiu úpravu. Vybrané vzorky boli rozkvarované a z kvartov sa odoberali potrebné množstvá pre úpravu na laboratórne práce. Bodové vzorky z ložiska Hliník nad Hronom boli použité aj na prípravu jednej reprezentatívnej vzorky (H1) za účelom stanovenia podielu frakcie pod 25 µm chemického a minerálneho zloženia. Rovnako

Tab. 1. Zoznam spracovaných vzoriek z ložiska Hliník nad Hronom a výsledky granulometrickej analýzy.

Tab. 1. List of studied samples from the Hliník nad Hronom deposit and results of granulometric analysis.

Vzorka Sample	Popis Description	2-63 μm sitovaním by sieving	2-63 μm plavením by float	> 63 μm plavením by float	< 2 μm	Strata separáciou Loss of separation
1	sivá, rozpadavá hornina s veľkosťou hrudiek 1 až 2 cm gray, disintegrated rock with small lumps (1-2 cm)	21%	59%	15%	3%	2%
2	sivá, rozpadavá hornina s veľkosťou hrudiek do 1 cm gray, disintegrated rock with small lumps (less than 1 cm)					
3	biela, rozpadavá hornina s veľkosťou hrudiek okolo 0,5 cm white, disintegrated rock with small lumps (about 0.5 cm)	26%	51%	10%	9%	4%
4	biely materiál s dominantnou prachovou frakciou white, silty material					
5	sivobiely materiál, rozpadnutý na prach gray-white, silty material	4%	73%	18%	3%	2%
6	hnedastá, rozpadavá hornina s veľkosťou hrudiek do 1 cm brownish, disintegrated rock with small lumps (less than 1 cm)	18%	34%	38%	4%	6%
7	sivobiela, rozpadavá hornina s veľkosťou hrudiek 1 až 2 cm gray-white, disintegrated rock with small lumps (1-2 cm)	22%	19%	49%	6%	4%
8	sivobiela, rozpadavá hornina s veľkosťou hrudiek do 1 cm gray-white, disintegrated rock with small lumps (less than 1 cm)	16%	67%	14%	3%	0%
9	sivobiela, rozpadavá hornina s veľkosťou hrudiek do 1 cm gray-white, disintegrated rock with small lumps (less than 1 cm)					
10	sivobiela, rozpadavá hornina s veľkosťou hrudiek do 1 cm gray-white, disintegrated rock with small lumps (less than 1 cm)	14%	69%	13%	4%	0%
11	biela, rozpadavá hornina s veľkosťou hrudiek do 1 cm white, disintegrated rock with small lumps (less than 1 cm)	15%	4%	76%	4%	1%

bola analyzovaná jedna vzorka z bentonitového ložiska Stará Kremnička – Jelšovský potok (JP1).

METODIKA

Granulometrická analýza

Čiastočná granulometrická analýza bola vykonaná na dvoch rôznych navážkach. 200 g navážka bola použitá pri 8 vzorkách (Tab. 1). Vzorky boli už pri odbere výrazne rozpadnuté a tak sa upustilo od mletia a priamo sa prešlo k získaniu ílovej frakcie pod 2 μm . Tá sa získala sedimentačnou cestou na základe Stokesového pravidla. Postup sedimentácie a odoberania suspenzie s ílovou frakciou sa opakoval dovtedy, kým nebol vodný stĺpec po požadovanej dobe (v našom prípade 24 hodín) číry, aby sa získala celá frakcia pod 2 μm . Po vysušení zvyšku po separácii ílovej frakcii pri teplote 60°C bol pomocou sita s veľkosťou 63 μm získaný nadsitný a podsitný podiel za sucha. Sitovanie

bolo prevedené na prístroji Fritsch Analysette 3 Spartan 2 krát po dobu 30 minút. Po sitovaní za sucha, sa nadsitná frakcia (nad 63 μm) ešte rozplavila a znova presitovala, za mokra. Po každej separácii sa získaná frakcia odvážila (Tab. 1).

Reprezentatívna vzorka H1 (zmiešalo sa po cca 100 g z každej zo študovaných vzoriek) ako aj JP1 (po 1 kg) boli tiež bez mletia zmiešané s vodou, ale na rozdiel od predošlých vzoriek boli intenzívnejšie rozdružované v ultrazvukovej vani (Tesla UC 006 DM1). Frakcia pod 25 μm bola získaná opakovaným postupom sedimentačnej separácie na základe Stokesového pravidla.

Röntgenová difrakčná analýza

Na stanovenie kvantitatívneho zloženia horniny sa použili vzorky 1, 3, 5, 7, 11, ktoré boli pripravené z celohorninovej frakcie podľa Šrodoňa et al. (2001). Z rozachátovanej vzorky pod 0,16 mm sme použili navážku hmotnosti 3 g, ktorú sme zmiešali s 0,333 g ZnO (vnútorný štandard). Do tejto zmesi sme pridali 4 ml denaturovaného liehu. Pre lepšiu homogenizáciu

Tab. 2. Minerálne zloženie z rrtg. difrakčnej kvantitatívnej analýzy. tr – stopové množstvo
 Tab. 2. Mineral composition – determined by XRD quantitative analysis. tr – traces

	1	3	5	7	8 (2-63µm)	8 (>63µm)	10 (2-63µm)	10 (>63µm)	11	H1 (<25 µm)	JP1 (<25 µm)
Kremeň/Quartz	1 ±0.5	4.5 ±0.5		5 ±1	0.4 ±0.2	0.6 ±0.1		1.5 ±0.5			
K-živec/K-feldspar	6 ±1	10 ±2	3.5 ±1.5	6 ±2	2 ±1	7 ±2	4 ±2	8 ±2	6 ±2	1.5 ±0.5	0.5 ±0.5
Albit/Albite	3 ±1	1 ±0.5	2.5 ±0.5	2 ±1	3 ±0.5	2.5 ±0.5	2 ±0.5	2 ±0.5	3 ±1	0.5 ±0.5	
Kalcit/Calcite		tr	0.5 ±0.5	0.5 ±0.5	0.3 ±0.3	0.5 ±0.5	0.3 ±0.3	tr	1 ±0.5		
Pyroxén/Pyroxene	2 ±1	1 ±0.3	0.5 ±0.5		0.6 ±0.6	0.5 ±0.5	0.6 ±0.5	0.5 ±0.4		tr	
Goethit/Goethite		0.5 ±0.2				tr	tr	tr		tr	0.5 ±0.5
Anatase/Anatase		tr	tr		tr		tr	tr		tr	tr
Rutil/Rutile		tr	tr			tr					
Hematit/Hematite						tr	tr	0.3 ±0.2			
Ilmenit/Ilmenite			tr	0.5 ±0.2	0.7 ±0.3	0.4 ±0.2	0.5 ±0.2	0.2 ±0.1	1 ±0.5	0.5 ±0.5	tr
Opal-C/CT	32 ±5	36 ±5	27 ±5	36 ±5	21 ±5	22 ±5	18.5 ±4	21 ±5	45 ±5	34 ±4	5 ±5
Vulkanické sklo/ Volcanic glass	5 ±5	5 ±5	2.5 ±1.5	6 ±6	1.3 ±6	1.4 ±10	10 ±6	9 ±6	5 ±5	6 ±6	7.5 ±4
Kaolinit/Kaolinite	tr	tr	2 ±1.5	tr	4 ±2	1.5 ±1.5	3 ±1	1 ±1	tr	tr	
Montmorillonit/ Montmorillonite	45 ±5	35 ±5	34.5 ±5	37 ±5	50 ±5	45 ±5	55 ±5	52 ±5	30 ±5	53 ±4	83 ±10
Illit/Illite(Muscovite)	3 ±1	5 ±2	3 ±1	6 ±2	3 ±1	4 ±2	4 ±1	3.5 ±1.5	6 ±2	3 ±2	3 ±2
Biotit/Biotite	3 ±2	2 ±0.5	1.5 ±1	1 ±0.5	2 ±1	2 ±0.5	2 ±1	1 ±0.5	3 ±1	1.5 ±0.5	0.5 ±0.3
Fit	0.097	0.08703	0.0712	0.0891	0.08015	0.0866	0.07125	0.0782	0.065	0.0867	0.1017

Tab. 3. Chemické zloženie celohorninovej frakcie z Hliníka nad Hronom (H1) a Jelšového potoka (JP1) porovnané z chemickým zložením ílovej frakcie z Jelšového potoka (JP). * zdroj – Madejová et al. (2009).

Tab. 3. Chemical compositions of bulk rock from Hliník nad Hronom (H1) and Jelšov potok (JP1) compare with clay fraction from Jelšov potok (JP). * source of data is from Madejová et al. (2009).

	H1 (pod 25 mm)	JP1 (pod 25 mm)	JP (< 2 mm)*
SiO ₂	69.33	61.46	61.59
Al ₂ O ₃	15.36	20.31	20.44
Fe ₂ O ₃	2.57	2.89	2.77
CaO	2.20	2.21	0.12
MgO	2.77	4.34	4.65
TiO ₂	0.17	0.16	0.16
MnO	0.02	0.05	
P ₂ O ₅	<0.05	0.08	
Na ₂ O	0.24	0.13	3.20
K ₂ O	0.41	0.27	0.33
S	0.02	0.02	
H ₂ O (105 °C)	11.66	8.94	
strata žíhaním (1100°C) loss on ignition (1100°C)	6.21	7.47	

vzorky sme pripravenú zmes mleli 5 minút v mlyne McCrone. Neorientované preparáty, bočne vkladané, sa analyzovali na difraktometri Philips PW 1710 (Cu K α žiarenie, napätie 35 kV, prúd 20 μ A, krok 0,02° 2 Θ , expozičný čas 2 s/krok za použitia grafitového monochromátora). Meral sa interval 2–65° 2 Θ .

Kvantitatívne zloženie bolo získané analýzou difrakčných záznamov v programe RockJock7, ktorý pracuje v prostredí Microsoft Excel (Eberl, 2003). Program RockJock používa na porovnanie rtg. difrakčného záznamu reálnej vzorky s modelovým rtg. difrakčným záznamom podporný program Solver. Model sa získava miešaním prírodných čistých minerálnych štandardov. "Podobnosť" týchto dvoch rtg záznamov vyjadruje číslo, ktoré sa označuje ako fit, alebo stupeň prekrytia. Vo všeobecnosti, ak je hodnota výsledného fitu nižšia ako 0,1, výsledok kvantitatívnej analýzy t.j. vypočítané percentuálne minerálne zloženie sa považuje za dôveryhodné. Autor programu na základe série meraní pripravených zmesí kremeňa a kaolinitu (50:50) uvádza chybu analýzy ± 4 %. Chyba merania môže byť väčšia, keďže minerály v meranej vzorke nie sú úplne totožné s minerálmi štandardov. Rtg. difrakčný záznam, každej vzorky, bol pri našom štúdiu analyzovaný v programe RockJock niekoľko krát v rôznych kombináciách neusporiadaných alebo rtg. amorfných fáz (montmorillonit, opal C/CT a vulkanické sklo) pre čo najlepšie posúdenie ich kvantitatívneho zastúpenia. Variabilita získaných hodnôt je zohľadnená odchyškami v Tab. 2. Detekčný limit rtg. difrakčnej analýzy je ovplyvňovaný viacerými faktormi, ale

väčšinou sa pohybuje od 0,1 do 1 hm. % (Raab & Dalheim, 1992; Warren & Ranson, 1992). Preto minerály s takýmito hodnotami, môžu ale aj nemusia byť prítomné v študovaných vzorkách, obzvlášť to platí pre minerály s hodnotami pod 0,1 hm. %, ktoré sú označené v Tab. 2 ako tr.

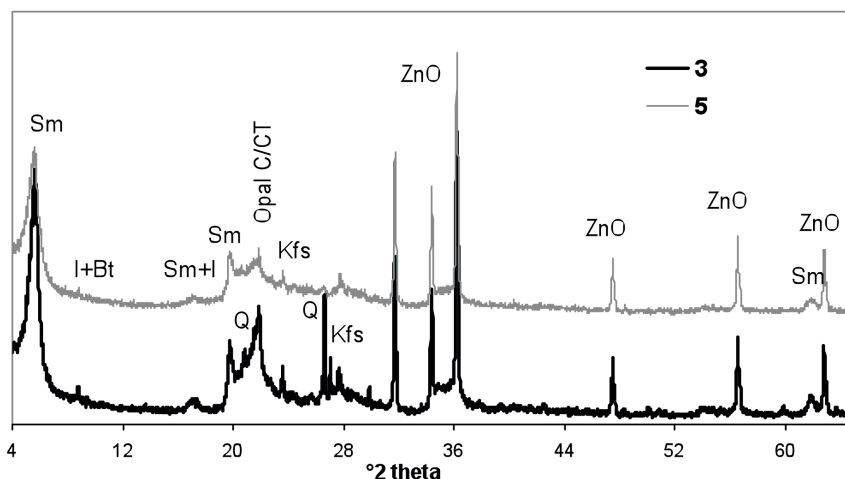
Metóda rtg. difrakčnej analýzy bola tiež použitá na identifikovanie ílových minerálov z orientovaných preparátov. Orientované preparáty boli pripravené z ílovej frakcie pod 2 μ m zo vzoriek 1, 3, 5, 8, 10. Približne 110 mg vzorky bolo rozdispergovaných v destilovanej vode. Suspenzie boli pipetami nanesené na sklenené platničky a nechali sa usušiť. Vzorky boli analyzované na difraktometri Philips model PW 1050 (40 kV, 18 μ A, CuK α radiácia, Ni-filter, krok 0,02° 2 Θ , expozičný čas 0,8 s/krok, za použitia grafitového monochromátora). Zároveň pomocou Bertaut-Warren-Averbachovej (BWA) analýzy prostredníctvom programu Mudmaster (Eberl et al., 1996) boli získané priemerné hrúbky a distribúcie hrúbok smektitových kryštálov. BWA metóda získava tieto parametre matematickou analýzou interferenčnej funkcie, ktorá sa odseparuje od intenzity vybraného bazálneho difrakčného maxima 001 (Drits et al., 1998).

Infračervená spektroskopia

Na spresnenie informácií o mineralogickom zložení vzoriek a kryštalochemickom charaktere smektitov sa použila infračervená (IČ) spektroskopia. Analyzovala sa ílová frakcia vzoriek 1,

Obr. 4. Rtg. difrakčný záznam neorientovaných celohorninových vzoriek. Sm-smektit, I-illit, Bt-biotit, Q-kremeň, Kfs-K – živce, ZnO-zincit ako vnútorný štandard.

Fig. 4. XRD patterns of randomly oriented bulk rock samples. Sm-smectite, I-illite, Bt-biotite, Q-quartz, Kfs-K – feldspar, ZnO-zincite as internal standard.



3, 5, 7 a 11, ako aj celohorninové vzorky pomleté pod 0,16 mm (vzorky 3 a 10). Na získanie spektier v strednej IČ oblasti ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) sa využila technika lisovania KBr tabliet (zmes 1 mg vzorky a 200 mg KBr). Na minimalizovanie obsahu vody vo vzorke boli KBr tablety cez noc zahrievané pri teplote 150°C . Meranie bolo uskutočnené pomocou FTIR spektrometera Nicolet™ 6700, ktorý bol vybavený KBr rozdeľovačom lúča a DTGS detektorom. Každé spektrum je priemernou hodnotou získanou zo 128 meraní pri rozlíšení 4 cm^{-1} .

Chemická analýza

Chemická analýza základných oxidov na dvoch vybraných vzorkách (Tab. 3) bola realizovaná atómovou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou Ekologickými laboratóriami, spol. s r.o. v Spišskej Novej Vsi

Katiónová výmenná kapacita

Na stanovenie kationovej výmennej kapacity (KVK) sa použila metóda adsorpcie Cu(II)-trietyléttetramínu (Meier & Kahr, 1999). Z každej z 8 vybraných vzoriek bola pripravená navážka o hmotnosti 50, 80 a 100 mg frakcie pod $160\text{ }\mu\text{m}$ (získanej mletím a sitovaním celohorninovej vzorky) a frakcie pod $2\text{ }\mu\text{m}$. Ku každej navážke bolo pridaných 50 ml redistilovanej vody a 10 ml roztoku Cu(II)-trietyléttetramínu. Obsah skúmaviek sa rozdispergoval, nechal 1 hodinu miešať a pevná fáza sa od kvapalenej odstránila v centrifúge (MPW-340). Obsah nenasorbovaného Cu-komplexu sa stanovil v kvapalnej fáze fotometricky pri vlnovej dĺžke 578 nm ($\epsilon\text{-molárny absorpčný koeficient} = 0,245\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) na prístroji Cary 100, Varian. Z nameraných hodnôt sa následne vypočítala KVK, pre každú vzorku tri, ktoré sa priemerovali do výslednej hodnoty.

Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Na prípravu preparátu pre rastrovaciu elektrónovú mikroskopiu (SEM) sa použili rozachátované celohorninové vzorky, ktoré sa prilepili obojstranne lepiacou uhlíkovou páskou na sklíčko. Vzorky boli pozorované na prístroji Jeol JXA-840A bez pozlátenia i s pozlátením pre kvalitnejšie zobrazenie súvisiace so zvýšenou vodivosťou. Obrázky sa snímali pri použití sekundárnych elektrónov

(SEI) a urýchlovacieho napätia $10\text{--}15\text{ kV}$. Energiivo-dispersný spektrometer (EDS) bol použitý na overenie pozorovaných fáz.

VÝSLEDKY

Granulometrická analýza

Zvoleným postupom sa podarilo získať len 3–9 hm. % ílovej frakcie (Tab. 1). Plavením sa významne zvýšil podiel frakcie $2\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$, najviac pri vzorke 5, zo 4 na 73 hm. %. Frakcia $2\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$ bola aj pri zvolenom postupe najviac zastúpená, len u troch vzoriek dominovala frakcia nad $63\text{ }\mu\text{m}$.

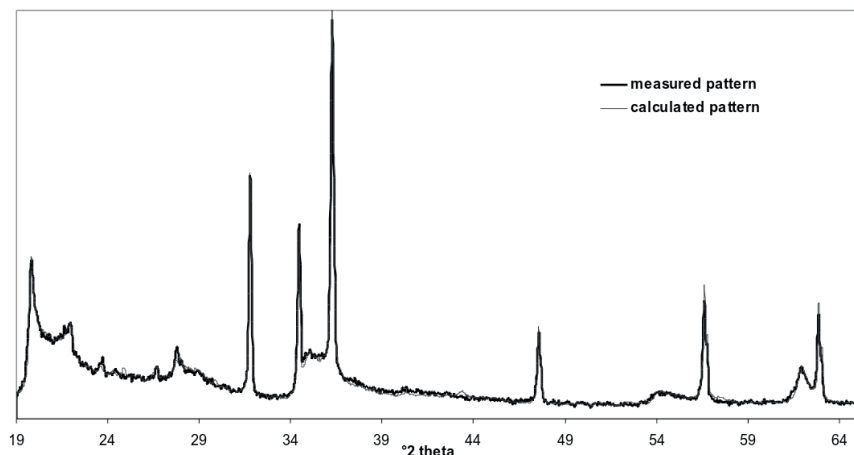
Podiel frakcie pod $25\text{ }\mu\text{m}$, bez mletia, bol pre vzorku H1 25,4 hm. %, takmer zhodný so zisteným množstvom danej frakcie pre JPI (27,6 hm. %).

Röntgenová difrakčná analýza

Kvantitatívna analýza

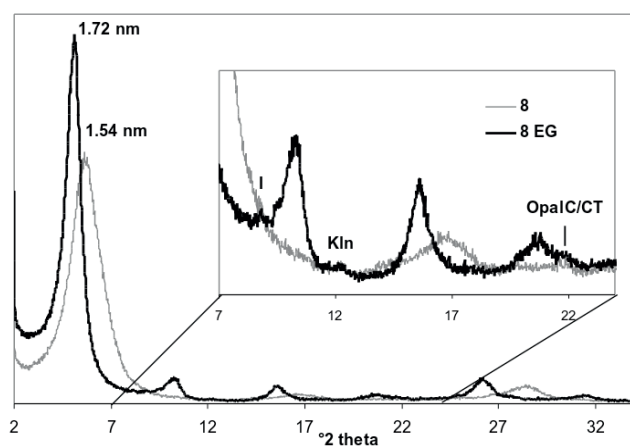
Celohorninová kvantitatívna rtg. difrakčná analýza potvrdila, že smektit nie je jediná hlavná fáza na ložisku Hliník nad Hronom (Tab. 2; Obr. 4). Obsah smektitu v študovaných vzorkách sa pohybuje od 30 do 45 hm. %. Druhou významnou zložkou ílovej suroviny je mikrokryštalický opál-C alebo-CT (opál-C/CT; od 27 do 45 hm. %). Podstatnou súčasťou bentonitou je podľa výsledkov rtg. analýzy aj vulkanické sklo (pod binokulárnou lupou boli pozorované úlomky pravdepodobne čiastočne alterovaného perlitového skla do 1 cm). Hoci je to pre rtg. difrakciu amorfný materiál a nedochádza pri analýze k difrakcii v podobe difrakčných maxim, zvyšuje sa pozadie difrakčného záznamu v oblasti $15\text{ až }33^\circ 2\theta$. To je možné využiť aj pri kvantitatívnej analýze. Na druhej strane prítomnosť neusporiadaných fáz, smektitu a opálu-C/CT, ktorých difrakcie sa objavujú hlavne v oblasti zvyšovania pozadia vplyvom prítomnosti vulkanického skla, komplikujú presnejšie určenie jeho množstva. Napriek tomu nepredpokladáme, okrem vzorky 5, väčší obsah vulkanického skla ako 10 hm. %.

Z vedľajších minerálnych fáz boli identifikované živce a ďalšie vrstevnaté silikáty. Zo živcov prevládajú K-živce ($4\text{--}10\text{ hm. %}$) nad plagioklasom ($1\text{--}3\text{ hm. %}$). Z vrstevnatých silikátov sú



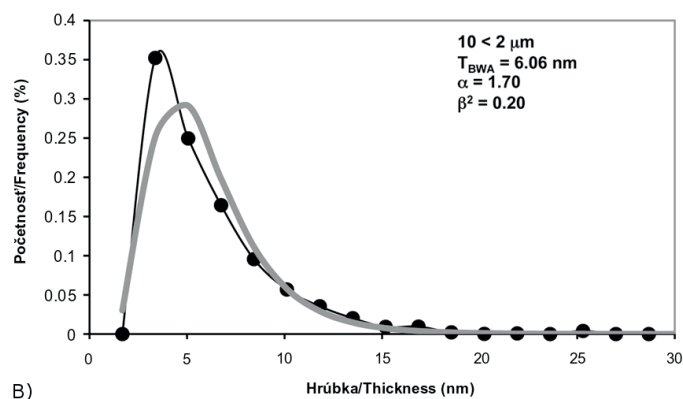
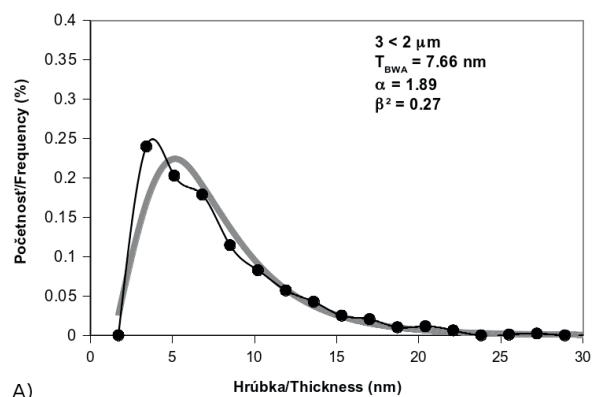
Obr. 5. Príklad prekrytia nameraného rtg. difrakčného záznamu (vzorka 5) a modelu získaného programom RockJock7.

Fig. 5. Example of fitting of measured XRD pattern (sample 5) and calculated pattern by program RockJock7.



Obr. 6. Vybrané rtg. difrakčné záznamy orientovanej vzorky pred a po sýtení etylén-glykolom (EG) so smektitom ako hlavnou fázou. I-illit, Kln-kaolinit.

Fig. 6. Selected XRD patterns of oriented sample before and after ethylene glycol saturation (EG) with smectite as major phase. I-illite, Kln-kaolinite.



Obr. 7. Distribúcie hrúbky smektitových kryštálov získané BWA analýzou a teoretické lognormálne funkcie (plná sivá čiara). T_{BWA} -priemerná hrúbka kryštálov, α , β^2 -parametre lognormálnej funkcie.

Fig. 7. Thickness distributions of smectite crystals that were determined by BWA analysis and theoretical lognormal function (solid gray line). T_{BWA} -mean thickness, α , β^2 -parameters of lognormal function.

prítomné pár percentami di- aj trioktaedrické sludy (illit resp. biotit), v malom množstve možno aj kaolinit (Tab. 2; Obr. 4). V stopových množstvách boli identifikované pyroxén, goethit, hematit, kalcit, rutil, ilmenit, anatas (Tab. 2).

Prezentované kvantitatívne parametre boli získané pri dostatočnom prekrytí nameraného a modelovaného difrakčného záznamu s nízkymi (požadovanými) hodnotami stupňa prekrytia (fitu, Tab. 2, Obr. 5).

BWA analýza

Podľa rtg. difrakčnej analýzy orientovaných preparátov je vo vyseparovanej ílovej frakcii dominantnou fázou smektit. Na Obr. 6 je možné vidieť charakteristický posun jeho difrakčných maxim po sytíení parami etylénglykolu (EG). Prvý bazálny reflex má polohu s medzirovinnou vzdialenosťou $d = 1,54$ nm, čo môže byť dôsledok prítomnosti Ca s dvoma vrstvami molekúl vody v medzivrstvách. Po sytíení EG sa zväčšuje medzirovinná vzdialenosť na 1,72 nm. Stopové množstvá illitu a kaolinitu sa prejavili prítomnosťou difrakčných maxim, ktorých pozícia sa po sytíení EG nemenila (Obr. 6). Rovnako stabilná pozícia širšieho píku v oblasti okolo $22^\circ 2\theta$ ($d = 0,405$ nm) poukazuje na prítomnosť menšieho množstva opálu-C/CT.

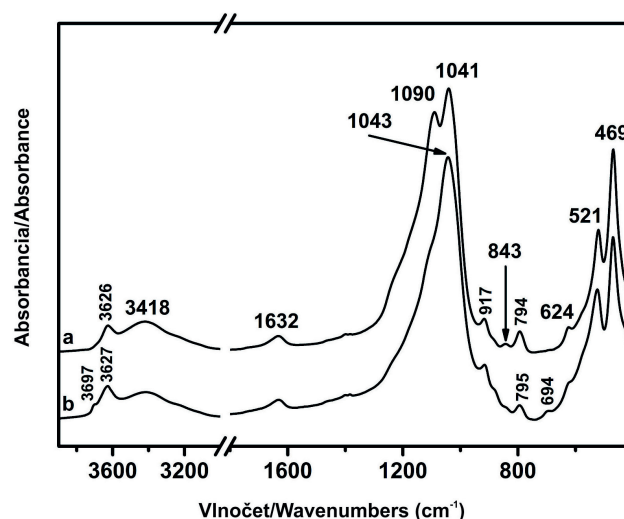
Takmer monominerálne zloženie v ílovej frakcii umožnilo bezproblémové použitie BWA analýzy pre charakterizáciu veľkosti smektitových kryštálov. Ich hrúbka sa pohybovala od 6,06 nm pri vzorke 10 až po 7,66 nm pri vzorke 3. Distribúcia hrúbky častíc je modálna a charakteristická lognormálnym rozdelením (Obr. 7).

Infračervená spektroskopia

Zmerané IČ spektrá boli veľmi podobné pre všetky vzorky bez ohľadu na frakciu a tak charakterizujeme len dve z nich. Vibračný pás štruktúrnych OH skupín sa nachádza pri 3627 cm^{-1} , čo je typická vibrácia pre dioktaedrické smektity – montmorillonity (Obr. 8). Intenzívny pás pri 1042 cm^{-1} patril valenčným vibráciám Si-O skupín. Deformačné vibrácie AlAlOH a AlMgOH sa nachádzali pri 917 cm^{-1} , respektíve pri 843 cm^{-1} čo je dôkazom, že oktaedrický Al bol čiastočne substituovaný Mg. Vibračné pásy nachádzajúce sa pri 521 cm^{-1} a 469 cm^{-1} patrili deformačným vibráciám Al-O-Si a Si-O-Si. Polohy pásov pri 1090 a 794 cm^{-1} indikujú Si-O vibrácie opálu-C/CT. Poloha pásu pri 624 cm^{-1} patrí deformačnej vibrácii Si-O. Pásky pri 3418 cm^{-1} a 1632 cm^{-1} patria valenčným a deformačným vibráciám OH skupín vody, ktorej prítomnosť bola spôsobená hygroskopickosťou KBr a vzorky (Obr. 8). V spektre vzorky 10 je možné pozorovať malý, iný vibračný pás OH skupín pri 3697 cm^{-1} . Tento je charakteristický pre kaolinit a zodpovedá OH skupine oktaedrickej sieti, ktorá tvorí slabé vodíkové väzby s kyslíkmi z tetraedrickej siete (Benco et al., 2001; Madejová, 2003). Ďalší charakteristický vibračný pás (Si-O) kaolinitu sa nachádza pri 694 cm^{-1} (Obr. 8).

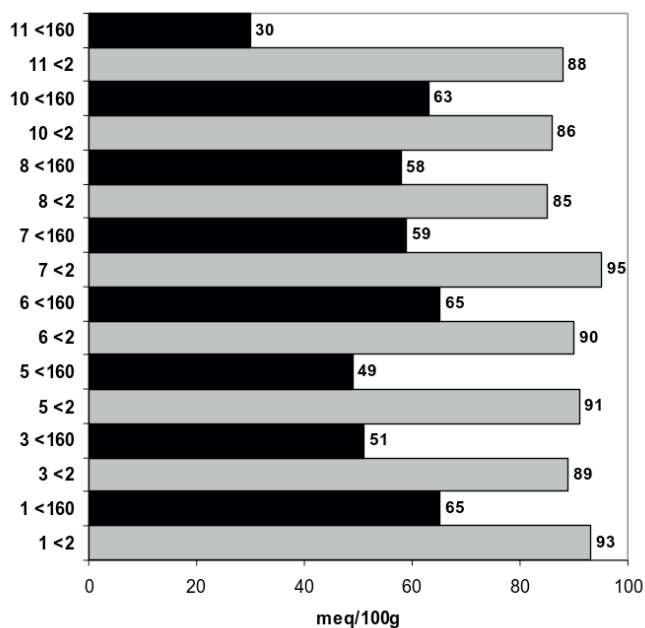
Katiónová výmenná kapacita

Hodnoty KVK ílovej frakcie (pod $2\text{ }\mu\text{m}$) študovaných vzoriek sa pohybujú od 85 do 95 meq/100 g (Obr. 9). Tieto hodnoty poukazujú na homogénnosť ílovej frakcie a dominantnú prítomnosť montmorillonitu. Vo všeobecnosti sa hodnoty KVK pre montmorillonity pohybujú od 70 do 120 meq/100 g (Grim, 1968). Výrazne nižšie hodnoty boli namerané pre celohorninovú frakciu pomletú



Obr. 8. IČ spektrá vybraných vzoriek z ložiska Hliník nad Hronom. a. celohorninová vzorka 3, b. celohorninová vzorka 10.

Fig. 8. Infrared spectras of selected samples from Hliník nad Hronom deposit. a. bulk rock of sample 3, b. bulk rock of sample 10.

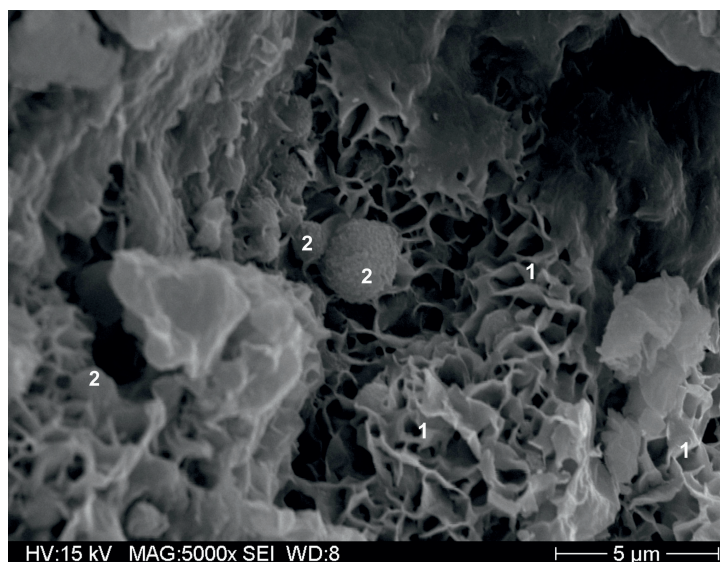


Obr. 9. Namerané hodnoty kationovej vymeniteľnej kapacity metódou sorpcie Cu-triénu. Na osi y sú hodnoty v μm .

Fig. 9. Values of cation exchange capacity, that were measured by Cu-trien method.

pod $160\text{ }\mu\text{m}$, od 30 do 65 meq/100g (Obr. 9). Rozdielne hodnoty samozrejme súvisia s obsahom montmorillonitu.

Nízka hodnota KVK celohorninovej vzorky 11 súvisí s najnižším obsahom montmorillonitu v sledovaných vzorkách (Tab. 2) a aj najväčším podielom hrubej frakcie (Tab. 1). Montmorillonit sa nachádza aj v hrubejšej frakcii (Tab. 2), ale pravdepodobne časť z neho je obalená opálom-C/CT prípadne nealterovaným vulkanickým sklom, ktoré mu zabraňuje interakcii s Cu komplexom trietylén tetramínu.



Obr. 10. SEM obrázok vzorky 7 zobrazujúci obe hlavné fázy na ložisku Hliník nad Hronom: montmorillonit (1) a opál-CT alebo opál-C (2).

Fig. 10. SEM image of sample 7 illustrate the both main phases from Hliník nad Hronom deposit: montmorillonite (1) a opal-CT or opal-C (2).

Rastrovacia elektrónová mikroskopia

S použitím SEM boli pozorované dva základné morfológické fenomény, zodpovedajúce dvom fázam: minerál montmorillonit, ktorý má lupienkovitý habitus a opál-C/CT, ktorý je guľového tvaru (Obr. 10). Boli pozorované miesta, kde montmorillonit vystupoval ako hlavná či jediná fáza a miesta kde obe fázy vystupovali spoločne. Povrch opálu-C nie je hladký, sféry opálu sa skladajú z neusporiadaných drobných čepelovitých agregátov (Obr. 10). Z obidvoch fáz boli spravené EDS chemické analýzy, ktoré potvrdili ich identifikáciu.

DISKUSIA

Separácia – íľová frakcia

Veľmi nízka výťažnosť jemných frakcií bentonitu z Hliníka nad Hronom (pod 2 (Tab. 1) resp. 25 μm) bola v rozpore s granulometrickými dátami zistenými Zubercom et al. (1979). Aj necelých 30 hm. % frakcie pod 25 μm porovnávacej vzorky z Jelšového potoka je v rozpore s 80 hm. % montmorillonitu, ktoré sa nachádzajú na tomto ložisku (Šucha et al., 2005). Veľkosť kryštálov smektitu je pod 2 μm (Obr. 10), takže obsah frakcie pod 25 μm by mal byť minimálne 80 hm. %. Nakoniec aj nízky obsah vyseparovanej íľovej frakcie (3–9 hm. %) sa nezodpovedá so zisteným obsahom montmorillonitu rgt. difrakčnou kvantitatívnou analýzou (Tab. 2). Pre vyjasnenie týchto nezrovnalostí boli dodatočne analyzované frakcie 2–63 μm a nad 63 μm vzoriek 8 a 10 rgt. difrakčnou analýzou. Výsledky ukazujú na významné množstvo montmorillonitu v týchto neíľových frakciách, ktoré sa nelíši od jeho množstva v celohorninovej frakcii resp. frakcii pod 25 μm (Tab. 2). Toto zistenie jednoznačne ukazuje, že zvolený postup na získanie celej íľovej frakcie dispergáciou vo vode bez predošlého mletia nebol správny. Smektitové kryštály prednostne zostali spojené do väčších agregátov, a tak sa dostali do hrubších frakcií. Predísť sa tomu dalo pomletím bentonitu pred jeho dispergáciou vo vode.

Mikrokryštalické formy SiO_2

Mikrokryštalické formy SiO_2 : opál-CT, opál-C a cristobalit napriek ich rozdielom súvisiacim s ich rozdielnou štruktúrnou usporiadanosťou (Elzea et al., 1994) nie je, predovšetkým v prírodných zmesiach, jednoduché odlíšiť. Pre charakteristické difrakčné maximum plochy 101 ($d = 0,404\text{--}0,405\text{ nm}$) sa v minulosti v podstate nerozlišovalo medzi cristobalitom a opálom-C. Elzea et al. (1994) dokumentovali, že tieto dve fázy je možné odlíšiť po 24 hodinovom žíhaní pri teplote 1025°C. Tento experiment bol preto, zrealizovaný aj pre vybrané vzorky z ložiska Hliník nad Hronom (Obr. 11). Po žíhaní bol pozorovaný významný nárast intenzity a posun tohto reflexu k nižším uhlom 2θ pri oboch vzorkách. Tieto zmeny poukazujú na prítomnosť opálu-C alebo opálu-CT a sú spôsobené dehydratáciou a/alebo zvýšením štruktúrnej usporiadanosti. Ak by sa jednalo o cristobalit difrakčný záznam, by sa po žíhaní nemenil (Elzea et al., 1994).

Rtg. difrakčná analýza by mala rozlíšiť opál-C a opál-CT. Opál-CT je charakteristický širokými reflexami v oblasti 0,405–0,410, 0,430 a 0,250 nm (Elzea et al., 1994; Gregor, 2009). Prítomnosť týchto reflexov bola pozorovaná v študovaných vzorkách. Na druhej strane nie je možné vylúčiť ani charakteristické reflexy pre opál-C (0,404; 0,313; 0,284; 0,247 nm; Elzea et al., 1994). V práci Elzea et al. (1994) bola porovnávaná štruktúrna usporiadanosť mikrokryštalických foriem SiO_2 aj meraním šírky reflexu 101 v polovici jeho výšky. Pozorovali významné znižovanie šírky reflexu od opálu-CT, cez opál-C až po cristobalit, súvisiace so zvyšovaním štruktúrneho usporiadania. Vo vzorkách z Hliníka nad Hronom bolo obtiažne merať šírku reflexu 101 pre prítomnosť montmorillonitu, ale napriek tomu tento parameter skôr ukazuje na prítomnosť opálu-C. Z uvedeného vyplýva, že rgt. difrakčnú analýzu nie je možné jednoznačne použiť na odlíšenie opálu-C a opálu-CT v bentonitovej surovine z ložiska Hliník nad Hronom. Nie je možné vylúčiť aj koexistenciu oboch foriem. IČ spektrum poukazuje na prítomnosť opálu-C/CT, ale ich spektrá sú natoľko zhodné, že ich nie je možné pomocou IČ spektroskopie rozlíšiť (Gregor, 2010).

Porovnanie bentonitu z Hliníka nad Hronom s inými bentonitmi ZK

Ložisko bentonitu Hliník nad Hronom má v porovnaní s inými ložiskami nachádzajúcimi sa v jastrabskej formácii nižší obsah smektitu. Cez 80 hm. % smektitu sa nachádza na ložiskách Jelšový potok a Kopernica v Kremnických vrchoch (Šucha et al., 2005). V oboch oblastiach sa nachádza minimálne množstvo, 1–2 hm. %, kaolinitu, biotitu a mikrokryštalickej formy SiO_2 . Hoci lokálne je možné nájsť polohy obohatené o mikrokryštalický SiO_2 (Stríček et al., 2006; Gregor, 2009). Ložisko Hliník nad Hronom má veľmi podobné kvantitatívne zastúpenie minerálov v porovnaní s bentonitovým ložiskom Lastovce (východoslovenská panva; Gregor & Čičel, 1969; Šucha et al., 2005). Z mineralogického pohľadu vychádzajú obidve ložiská nepriaznivo, kvôli nízkemu obsahu smektitu a pomerne vysokému obsahu opálu-C/CT. Ten sa podľa Christidis & Huffa (2009) vyskytuje v horninovom prostredí s nízkymi teplotami, lebo sa tam nemôže udržať vysoká rýchlosť toku fluíd po dlhší čas. Z fluíd nasýtených SiO_2 sa vyzrážajú amorfné fázy, ktoré neskôr konvertujú na opál-C a opál-CT. Vysoko kvalitný bentonit bez prímеси mikrokryštalického SiO_2 sa dokáže tvoriť len v otvorenom prostredí, v ktorom sa udrží vysoká rýchlosť toku fluíd. Vo všetkých systémoch (diagenetických i hydrotermálnych) rýchlosť kryštalizácie smektitov a amorfného SiO_2 určuje konečné minerálne zloženie (Christidis & Huff, 2009).

Kryštalochemicky sa smektit z Hliníka nad Hronom neodlišuje od ostatných smektitov z bentonitových ložísk Západných Karpát vzniknutých premenou ryolitového materiálu. Je to Al-Mg montmorillonit (Tab. 3; Obr. 8). Chemické zloženie bentonitu z Hliníka nad Hronom má v porovnaní s bentonitom z Jelšového potoka vyšší obsah SiO_2 zodpovedajúci zvýšenej prítomnosti opálu-C/CT.

Priemerná hrúbka smektitových kryštálov z Hliníka nad Hronom je nižšia ako na iných ložiskách bentonitu v jastrabskej formácii v JZ časti Kremnických vrchov. Priemerná hrúbka na ložisku Hliník nad Hronom sa pohybovala okolo 6,78 nm. Z ložísk a výskytov ležiacich v jastrabskej formácii mal najhrubšie kryštály montmorillonit z Paseky v priemere 13,08 nm,

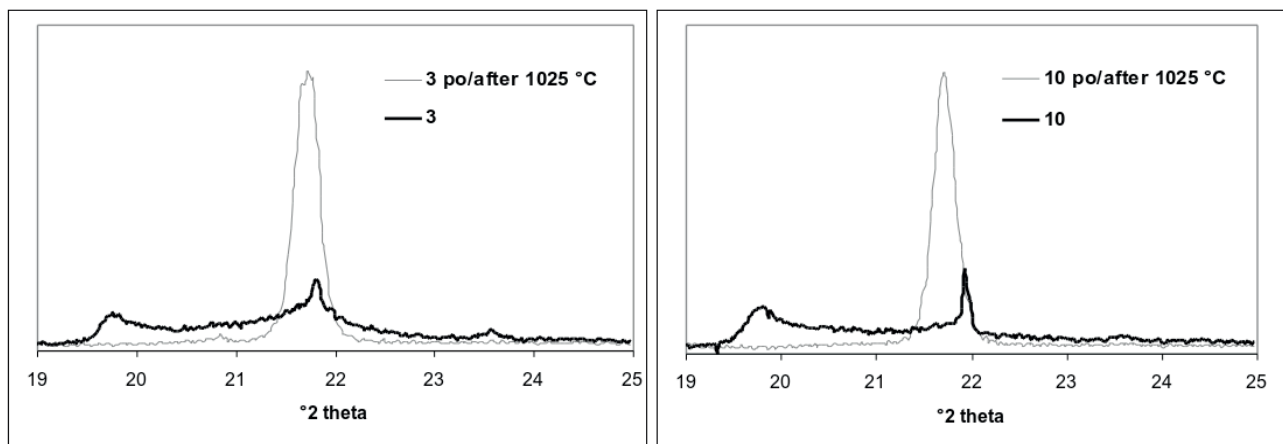
z Kopernice v priemere okolo 12,4 nm, približne o 3 nm menšiu hrúbku mali smektity z Jelšového potoka a o ďalšie 2–3 nm menšie boli smektity z Lutily. Tvar distribúcie častíc je pri všetkých vzorkách lognormálny (Šucha et al., 2005; Jánošík, 2010). Parametre lognormálnych distribúcií hrúbky smektitov (montmorillonitov) poukazujú na povrchom limitovaný rast. To znamená, že rast kryštálov bol podmienený len jeho vlastnou schopnosťou rásť v daných podmienkach (pH, teplota atď.), nebol limitovaný dostupnosťou stavebných látok (Eberl et al., 1998).

Hrúbka smektitov veľmi dobre koreluje s nárastom teploty, vypočítanej na základe stabilných izotopov kyslíka. Podľa Koděru et al. (2010), ktorý skúmali izotopové zloženie smektitov v jastrabskej formácii Kremnických vrchov, sa prejavil výrazný severo-južný trend nárastu hodnôt $\delta^{18}\text{O}$. Teploty kryštalizácie počítali dvoma alternatívnymi spôsobmi pre fluída nemodifikovaného meteorického a hydrotermálneho pôvodu. Pravdepodobnejší je nemodifikovaný meteorický pôvod vzhľadom na častú priestorovú asociáciu smektitov s limnosiliciti, ktorých izotopové zloženie veľmi dobre koreluje. Termálne najnižšie sa javia najjužnejšie a najvýchodnejšie lokality (Stará Kremnička, Lutilla-sever) s teplotami už od 12°C, pričom najvyššie termálne sú severné lokality napr. v oblasti Kopernice a Paseky (max. 77°C). Alternatívny hydrotermálny pôvod by znamenal výrazne vyššie hodnoty až o 40–60°C (Koděra et al., 2010).

Malá priemerná hrúbka montmorillonitu, vysoký obsah opálu-C/CT, takmer žiadny kremeň na ložisku bentonitu Hliník nad Hronom, blízka prítomnosť limnosilicítov (Obr. 3) a čiastočná analógia s južnou časťou Kremnických vrchov (Koděra et al., 2010) sú indície pre alteráciu ryolitových tufov v limnickom prostredí, pri nízkych teplotách (odhadujeme 20–50°C), pri nedostatočných premývných podmienkach.

Potenciál využitia ložiska

Surovina na ložisku Hliník nad Hronom je hodnotená ako bentonit pre priemerné a poľnohospodárske účely. Jedno z použití je tiež ako spojivo pri príprave formovacích zmesí pre oceľové odliatky (Jelínek et al., 2006). Bentonit z nižším obsahom



Obr. 11. Rtg. difrakčné záznamy pred a po žíhaní pri 1025 °C, ktoré vylučujú prítomnosť cristobalitu.

Fig. 11. XRD patterns before and after heating at 1025 °C that eliminate the presence of cristobalite.

smektitu je napríklad tiež vhodný ako súčasť inžinierskej bariéry pri ukladaní odpadov (napr. na zasypanie priestoru medzi bentonitovými tvárniciami a horninovým prostredím pri hlbinných úložiskách rádioaktívneho odpadu). Bentonit z Hliníka nad Hronom má tiež vyhovujúce parametre pre prípravu podstielok pre domáce zvieratá. Gemercat je v súčasnej ponuke G.E.N.E.S., a.s.

ZÁVER

Ložisko bentonitu Hliník nad Hronom patrí medzi menej kvalitné s vysokým obsahom mikrokryštalického SiO₂ a relatívne nízkym obsahom Al-Mg montmorillonitu. Napriek tomu má stále potenciál pre viaceré druhy využitia, napríklad: v zlievarenstve ako pojivo, pri ochrane životného prostredia ako tesniaca zložka, alebo ako podstielka pre domáce zvieratá.

V porovnaní s najkvalitnejšími ložiskami nachádzajúcimi sa v jastrabskej formácii na JZ okraji Kremnických vrchov majú smektitové kryštály z ložiska Hliník nad Hronom menšiu priemernú hrúbku. Poukazuje to na vznik smektitu pri nízkych teplotách, čo súhlasí s predstavou o premene ryolitových tufov v limnickom prostredí. Prítomnosť 20-30 % pôvodných fáz (vulkanické sklo, živce, biotit, kremeň) nasvedčuje o významnej premene materskej horniny. Príčinou vzniku menej kvalitného bentonitu je pravdepodobne nedostatočný premyvny systém, ktorý nebol schopný odosu nahromadeného SiO₂ a to spôsobilo jeho precipitáciu na opál-C či opál-CT.

Podakovanie: Ďakujeme spoločnosti GE.NE.S a.s. za možnosť odberu vzoriek. Ďakujeme Lubici Puškelovej z Geologického ústavu SAV za rtg. difrakčnú analýzu. Tiež ďakujeme Adriane Czimerovej za pomoc pri meraní na UV-VIS spektrometri na Ústave anorganickej chémie SAV. Prezentované výsledky vznikli aj za podpory projektov VEGA 1/0219/10 a APVV VVCE-0033-07.

Literatúra

- Andrejkovičová S., Madejová J., Czimerová A., Galko I., Dohrmann R. & Komadel P., 2006: Mineralogy and chemistry of Fe-rich bentonite from the Lieskovec deposit (Central Slovakia). *Geologica Carpathica*, 57, 5, 371-378.
- Baláz P. & Kúšik D., 2010: Nerastné suroviny SR 2009. MŽP SR a ŠGÚDŠ, Spišská Nová Ves – Bratislava, 159 p.
- Benco L., Tunega D., Hafner J. & Lischka H., 2001: Orientation of OH groups in kaolinite and dickite: Ab initio molecular dynamics study. *American Mineralogist*, 86, 9, 1057-1065.
- Drits V.A., Eberl D.D. & Šrodoň J., 1998: XRD Measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite-smectite crystallites by the Bertraut-Warren-Averbach Technique. *Clays and Clay Minerals*, 46, 1, 38-50.
- 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, Boulder, Colorado, 47 p.
- Eberl D.D., Drits V., Šrodoň J. & Nuesch, R., 1996: MudMaster: a program for calculating crystallite size distribution and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks. U.S. Geological Survey, Open-File Report 96-171, Boulder, Colorado, 57 p.
- Eberl D.D., Drits V.A. & Šrodoň J., 1998: Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions. *American Journal of Science*, 298, 6, 499-533.
- Eisenhour D. & Reisch F., 2006: Bentonite. In: Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M. & Krukowski S.T. (Eds.): *Industrial Minerals and Rocks*. 7th Ed. Colorado: SME Inc., 357-368.
- Elzea J.M., Odom I.E. & Miles W.J., 1994: Distinguishing well ordered opal-CT and opal-C from high temperature cristobalite by x-ray diffraction. *Analytica Chimica Acta*, 286, 1, 107-116.
- Galamboš M., Roskopfova O., Kufčáková J. & Rajec P., 2011: Utilization of Slovak bentonites in deposition of high-level radioactive waste and spent nuclear fuel. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 288, 3, 765-777.
- Gregor M., 2009: Mineralogická klasifikácia amorfného až mikrokryštalického SiO₂ s príkladmi zo Západných Karpát. *Acta rerum naturalium Musei Nationalis Slovaci* 55, 3-17.
- Gregor M., 2010: Využitie infračervenej spektroskopie pri štúdiu prírodného amorfného oxidu kremičitého. *Správa Slovenskej spektroskopie spoločnosti*, 17, 2, 27-32.
- Gregor M. & Čičel B., 1969: Bentonit a jeho využitie. SAV, Bratislava, 401 p.
- Grim R.E., 1968: *Clay Mineralogy*. 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 596 p.
- Christidis G.E. & Huff W.D., 2009: Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements*, 5, 2, 93-98.
- Jánošík M., 2010: Mineralogická charakterizácia bentonitového ložiska Hliník (Jastrabská formácia štiavnického stratovulkánu). Diplomová práca, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 55 p.
- Jelínek P., Strapko J., Babo I. & Magvaši P., 2006: Vlastnosti a použitie výrobkov SMZ, a.s. Jelšava vo formovaciích a jadrových zmesiach pri výrobe odliatkov. Sborník vedeckých prací Vysoké školy báňské, Technická univerzita Ostrava, 93-98.
- Koděra P., Lexa J., Biroň A., Gregor M. & Uhlík P., 2010: Charakteristika hydrotermálnych procesov ryolitových vulkanitov Slovenska. Čiastková záverečná správa, ŠGUDŠ, Bratislava, 84 p.
- Koděra P. & Lexa J., 2010: Classic localities in Central Slovakia Volcanic Field: Gold, silver and base metal mineralizations and mining history at Banská Štiavnica and Kremnica. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Field Guide Series, 29, 1-19.
- Konečný V., Lexa J., Halouzka R., Hók J., Vozár J., Dublan L., Nagy A., Šimon L., Havrila M., Ivanička J., Hojstříčková V., Mihálková A., Vozárová A., Konečný P., Kováčiková M., Filo M., Marcin D., Klukanová A., Liščák P. & Žáková E., 1998: Vysvetlivky ku geologickej mape Štiavnických vrchov a Pohronskeho Inovca (štiavnický stratovulkán). MŽP-GSSR, Bratislava, 478 p.
- Konečný V., Lexa J., Šimon L. & Dublan L., 2001: Neogénny vulkanizmus stredného Slovenska. *Mineralia Slovaca*, 33, 3, 159-178.
- Kraus I., 2008: Nové trendy a možnosti využívania nerudných surovín na Slovensku. *Mineralia Slovaca*, 40, 3-4, 175-182.
- Madejová J., 2003: FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1, 1-10.
- Madejová J., Pentrák M., Pálková H. & Komadel P., 2009: Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals. *Vibrational Spectroscopy*, 49, 2, 211-218.
- Meier L.P. & Kahr G., 1999: Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 47, 3, 386-388.
- Osacký M., Honty M., Madejová J., Bakas T. & Šucha V., 2009: Experimental interactions of Slovak bentonites with metallic iron. *Geologica Carpathica*, 60, 6, 535-543.

- Osacký M., Šucha V., Czimerová J. & Madejová J., 2010: Reaction of smectites with iron in a nitrogen atmosphere at 75°C. *Applied Clay Science*, 50, 2, 237-244.
- Pusch R., 2006: Clays and Nuclear Waste Management. In: Bergaya F., Theng B.K.G. & Lagaly G. (Eds.): *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 703-716.
- Raab G.A. & Dalheim P., 1992: The effects of sampling error on detection limits determined for quantitative X-ray diffraction. In: Barret C.S., Gilfrich J.V., Huang T. C., Jenkins R., McCarthy G.J., Predecki P.K., Ryon R & Smith S.K. (Eds): *Advances in X-ray analysis*, Vol. 35A, 91-104.
- Stríček I., 2010: Minerálna stabilita bentonitov v podmienkach bariér. Dizertačná práca, Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 117 p.
- Stríček I., Šucha V., Uhlík P. & Madejová J., 2006: Zvetrávanie smektitu na ložiskách bentonitu. *Mineralia Slovaca*, 38, 4, 337-342.
- Šrodoň J., Drits V.A., McCarty D.K., Hsieh J.C.C. & Eberl D.D., 2001: Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, 49, 6, 514-528.
- Šucha V., 2001: Íly v geologických procesoch. *Acta Geologica Universitatis Comenianae, Monografická séria*, Vydavateľstvo Univerzity Komenského, 159 p.
- Šucha V., Adamcová R., Bujdák J., Haasová Z., Honty M., Komadel P., Kufčáková J., Madejová J., Rajec P., Stríček I., Uhlík P. & Valúchová J., 2005: Fyzikálne a mechanické vlastnosti tesniacich materiálov pre úložisko RAO. ZS Štátneho programu výskumu a vývoja: Výskum vlastností a využitia vybranej skupiny nerastných surovín, Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 281 p.
- Virta R.L., 2011: Clay and Shale. 2009 Minerals Yearbook, USGS. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/clays/myb1-2009-clays.pdf>).
- Zuberec J., Sýkora J. & Valko P., 1979: Záverečná správa a výpočet zásob Žiarska kotlina / VP keramické suroviny. Manuscript, archive Geofond, Bratislava, 232 p.
- Warren E.A. & Ranson B., 1992: The influence of analytical error upon the interpretation of chemical variations in clay minerals. *Clay Minerals*, 27, 2, 193-209

Summary: Altered rhyolite and rhyolitic tuff of Jastrabá Formation, predominately of the SW part of Kremnické vrchy Mts., are the most significant source of bentonite in the Western Carpathian. The present study was focused on new characterization of Hliník nad Hronom bentonite deposit, situated in Jastrabá Formation on the NW margin of the Štiavnické vrchy Mts.. The bentonite was described as lower quality by Zuberec et al. (1979).

Eight selected samples of bentonite and bentonized rhyolitic tuff from Hliník nad Hronom were analysed by quantitative XRD analysis with support of program RockJock7 (Eberl, 2003). The studied samples were composed of 30-53 wt % of Al-Mg montmorillonite, 19-45 wt % of opal-C or opal-CT, mostly less than 14 wt % of volcanic glass and less than 10 wt % of K-feldspar. Albite, illite (muscovite), biotite, kaolinite, pyroxene, calcite, goethite, anatase, rutile, hematite and ilmenite were determined as minor or trace mineral phases by XRD. The used techniques were not able to distinguish which microcrystalline SiO₂ were presented at bentonite deposit Hliník nad Hronom, if opal-C or opal-CT or both. However, the absence of cristoballite was documented by heating and XRD analysis (Fig. 11). The presence of Al-Mg montmorillonite in the studied bentonite was determined by IR spectroscopy. The traces of kaolinite were confirmed by the same method (Fig. 8). Cation-exchange

capacity (CEC) was determined by sorption of Cu-trien complex (Meier & Kahr, 1999). The CEC of bulk rock samples (whole sample was ground under 160 µm) ranged from 30 to 65 meq/100g and the CEC values were significantly higher in clay fraction (85-95 meq/100g) that was in good correlation with presence of almost pure montmorillonite (Fig. 6).

Very small amount of clay fraction determined after granulometric analysis (Tab. 1) was caused by inappropriate separation method without grinding. About 50 % of montmorillonite in coarser fractions (Tab. 2) confirmed that water disintegration without grinding was not able to separate significant amount of montmorillonite from aggregates larger as 2 and 63 µm.

The mean crystallite size and the crystallite size distribution of studied montmorillonite were determined by BWA analysis (Eberl et al., 1996; Drits et al., 1998). The mean thickness of smectite crystals from Hliník nad Hronom (about 6.78 nm) belonged to the lowest values that were calculated for Western Carpathians smectites (Šucha et al., 2005; Jánošík, 2010). The growth of smectite mean thickness correlated very well with increasing of temperature that was calculated base on stable isotopes of oxygen (Koděra et al., 2010; Jánošík, 2010). The surface controlled crystal growth mechanism was determined for Hliník nad Hronom montmorillonite according to calculated parameters of lognormal particle thickness distribution (α and β^2). It is typical growth mechanism for bentonites from the Western Carpathians (Šucha, 2001; Šucha et al., 2005). The presented and previous results show and confirm that the deposit originated in lacustrine environment. The insufficient fluid flow rate caused the precipitation of high amount of opal-C or/and opal-CT. The crystallisation temperature of smectites was low, only 20-50°C, at the bentonitization of rhyolitic tuff of Hliník nad Hronom area.

In spite of relative low amount of smectite and high content of microcrystalline SiO₂ Hliník nad Hronom bentonite has potential for applications such as foundry binder, sealant and pet litter.