

Ing. Jaroslav Dykasta, VÚHU:

Fyzikálně-chemické procesy v jílech z hlediska řešení problému nalepování

(teoretické základy)

Úvod

Na základě studia soudobých prací z oboru lepivosti hmot je možno konstatovat, že jednotné teoretické odvození fyzikální podstaty lepivosti v širším slova smyslu dosud podáno nebylo. Vyjdeme-li od požadavků zejména báňského provozu přes poloprovodní a laboratorní zkoušky zpět, zjistíme opodstatněnost požadavku komplexního řešení problematiky nalepování v podobě experimentálního ověření výsledků uceleného a fyzikálně podloženého základního výzkumu.

Speciálním případem se pak stává řešení lepivosti jílu při skrývkových pracích na velkolomech SHR. Je třeba se zabývat ekonomičností každého navrhovaného zásahu do technologie báňského provozu jako jedním z prvních kritérií aplikovaného výzkumu.

Základem k rozvinutí teorie je především zavedení jednoznačnosti použitých termínů (pojmu) vedle analýzy fyzikálních principů, bezprostředně s problémem souvisejících, jako zákonů z oborů fyziky, fyzikální a koloidní chemie apod. Definujme tedy základní pojmy tak jak o nich bude dále pojednáno:

**přílnavost** - vlastnost zeminy (nebo obecně látky) ulpět na jiné látce (po určité době) po bezprostředním dotyku obou hmot následkem působení vnějších sil

**lepivost** - a) jev, při kterém po styku lepivé látky s druhou látkou (obvykle pevnou) nebo dvou lepivých látek navzájem lze pozorovat přílnavost jedné hmoty ke druhé

b) chování soustavy dvou nebo více látek, z nichž aspoň jedna je lepivá (obdobá tmele)

**náchylnost k nalepování** - schopnost látky ulpět na druhé látce přímo nebo po dodatečné změně jejich fyzikálních vlastností (následkem vnějších vlivů)

**síla lepivosti** - odpor proti oddálení dvou navzájem ulpělých látek, měřený ve směru normály k fyzikálně definované ploše. Tato definice je obecná, nepopisuje procesy probíhající na vzniklém rozhraní dvou látek o známých fyzikálních vlastnostech.

Použité pojmy z oboru stavebnictví a mechaniky zemin jako soudržnost, smyková pevnost, rozbrídavost, bobtnavost a jiné jsou převzaty beze změn z příslušné literatury. K uvedeným definicím nutno ještě dodat, že jsou postaveny na vnějším popisu jevů - v úvahu jsou brány vnější silové a jiné vlivy a nejsou uvažovány vnitřní procesy ve hmotě (zemině) samé.

#### Diskuse k některým fyzikálním principům, které souvisí s lepivostí jílových zemin

V této kapitole se budeme zabývat problémy vnitřních procesů systému voda - jílu, majícími přímou anebo i nepřímou souvislost s nalepováním:

- a) smáčivost - definice a vztah k povrchové energii a napětí
- b) vodní sorpce, adheze a osmosa u jílu
- c) zeta - potenciál a elektrická dvojvrstva
- d) stabilita suspenzí
- e) thixotropní jevy
- f) kohese u jílu
- g) vazby nerost - voda - organická látka - nerost
- h) struktura a mikrotxtura jílu

#### Smáčivost

U jílu budeme zkoumat kromě smáčivosti povrchu jednotlivých krystalků (tzv. hlatí u jílových nerostů) smáčivost více méně opracovaných zrn křemene a živců, vedle toho smáčivost lupínků slidy, krystalků uhličitanů a těžkých nerostů, smáčivost limonitu, organických látek (zbytků uhelné substance a humusových látek), amorfních nerostů (hydroxidy Al, Fe, kyseliny Ti, fosforečnany) a kusových či agregátových nerostů, příp. horniny.

Smáčivost můžeme hodnotit dle velikosti volné povrchové energie fázového rozhraní  $s - l$ , která je pak specifická pro určitou látkovou kombinaci. Kapalnou fázi uvažujeme složenou z mísitelných kapalin, takže prozatím nemusíme brát v úvahu velikosti mezifázové energie i napětí.

Celkovou povrchovou energii ( $\sigma$ ) je možno pak vypočítat termodynamicky s přihlédnutím ke tvaru fázového rozhraní  $s - l$ , za konstantní teploty:

$$\sigma = \left( \frac{\delta U}{\delta A} \right)_{T,V}$$

příčemž "A" je povrch rozhraní, "T" absolutní teplota a "V" daný objem kapaliny.



Volná povrchová energie se projevuje viditelně u kapalin, které se vždy snaží zaujmout tvar o nejmenším celkovém povrchu - kohesní síly. Totéž platí pro tuhé látky; tepelný pohyb se však kineticky projevuje pouze vibrací, méně často rotací. Translačnímu pohybu zase brání omezená pohyblivost molekul. Kohesní síly však zde existují a lze je zkoumat ve spojitosti s mezifázovými silami (mezifázové energie).

Dle výslednice vektorového součtu povrchových napětí kapaliny (vody), pevné látky a mezifázového napětí rozlišujeme látky hydrofilní a hydrofobní (smáčivé a nesmáčivé). Rovnováha, tj. stav, kdy je vektorový součet roven 0, nastane pouze při jisté poloze vektoru mezifázového napětí, rovné úhlu smáčení. Mezi hydrofilní látky počítáme vesměs anorganické sloučeniny - kysličníky Al, Fe, hydroxidy, hlinitokřemičitany apod. Hydrofobní jsou organické nepolární látky jako např. uhlovodíky, pryskyřice, syntetické látky a některé rudné nerosty. Hydrofobnost rud (zejména sirníků) lze podpořit některými speciálními činidly (xantogenáty); obdobný vliv huminových látek, obsažených v zemině, není dosud dostatečně prozkoumán.

Jíl, nasycený vodou, představuje co do obsahu volné energie nejnižší energetický stav, kdy veškerá volná povrchová energie (kapalně i pevně látky) se již nevratně uvolnila ve formě tepla.

Ztracené teplo (enthalpie) se dá vyjádřit rovnicí:

$$-\Delta H = (\sigma_S - \sigma_{SL}) \cdot A$$

nebo v termodynamických funkcích:

$$-\Delta H = A \left( F - T \cdot \frac{\delta F}{\delta T} \right)$$

- kde: A - povrch pevné látky  
 $\sigma_S$  - povrchová energie pevné látky  
 $\sigma_{SL}$  - mezifázová energie  
F - Gibbs-Helmholtzova stavová funkce

Veličina  $\Delta H$  je vlastně smáčecím teplem, které charakterizuje povrchové vlastnosti práškovitých látek.

#### Vodní sorpce, adheze a osmosa jílu

U zemin se setkáme s více méně aktivními, technologicky použitelnými sorbenty, jako jsou např. bělicí hlínky, bentonity aj.



Molekuly kapaliny podléhají silovému poli tuhého povrchu. Zvýšení koncentrace u povrchu tuhé látky však není výrazné, kromě případu sorpce plynů. Na fázovém rozhraní však dochází k elektrické orientaci molekul kapaliny, která případně nesdílí event. pohyb objemové fáze kapaliny vůči tuhé fázi (lyosorpce v lyosféře). Tloušťka lyosféry je větší než rozměry molekul v kapalině. Hlavními příčinami jejich existence jsou nenasycené elektrostatické valence sorbentu - silikátu, jílového nerostu, příp. kovového kysličníku. U zemin se setkáváme navíc se složitým jevem molekulární adsorpce, která je dvojího druhu:

- 1) iontová adsorpce (polární) jako převažující jev polárně výběrový,
- 2) interkrystalová adsorpce (u vícevrstvých nerostů typu montmorillonitu).

Pod pojmem adheze rozumíme síly, kterými na sebe působí dvě kapaliny, nebo jako práci, nutnou k odtržení jedné kapaliny od druhé v rozhraní, uvažujeme-li přitom jejich nemísitelnost. V zemině prakticky tyto jevy neexistují. Adhesní síly se uplatňují nejen při vzájemném přiblížení dvou částí, nýbrž i při styku, resp. nárazu dispersní částice na rovný povrch. Toto lpění na povrchu podložky považujeme právě za adhezi. Pokusně se zjistilo, že nejvyšší adhezi vykazují částice o velikosti  $2 - 3 \mu\text{m}$ , v našem případě tedy přicházejí v úvahu převážně jílové nerosty. Menší částice se snadno odtrhnou vlivem tepelného (Brownova) pohybu. Přilnutá či přilepená částice není v přímém styku se stěnou, ale je od ní oddělena silným kapalným filmem a vykonává dvourozměrný tepelný pohyb v rovině rovnoběžné s touto stěnou.

Adhezi považujeme za funkci zeta-potenciálu. S rostoucí koncentrací soli dosahuje nejprve maxima, pak klesá na hodnotu adheze v čisté vodě a opět stoupá ke konstantní hodnotě - vliv změny elektrického náboje.

V jílové suspenzi se uplatňuje ještě vliv osmosy jako rušícího činitele adheze. Dochází k ní vlivem existence souměřitelné perforace jílu, způsobené tzv. interpartikulárními mezerami. V některých případech může dojít i k úplné eliminaci adhesních sil osmotickým tlakem. Částice elektrolytu (ionty) procházejí mezerami daleko lehčeji než částice koloidu (huminových látek, gelů hydroxidů např. gel  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , peptisovaných organických zbytků aj.). Zvláštním případem v přírodě je vnější přítok třeba dešťové vody, která v heterogenní soustavě se projeví jako médium pro přenos osmotického tlaku v jílu.

#### Zeta - potenciál a elektrická dvojvrstva

Povrch krystalu přitahuje z roztoku (vodního) ionty nabitě opačně oproti iontům na krystalové ploše. Takto vzniklá vrstva částečně nebo úplně neutralizuje náboj povrchu krystalu a vznikne tzv. elektrická dvojvrstva.

V případě hlinitokřemičitanů (jílových nerostů) vzniká původní náboj krystalků disociací vlastních ionogenních skupin. Ve styku s vodou se uvolňují kationty, které se hromadí u povrchu a vytvářejí tak vnější část dvojvrstvy. Proti elektrostatickým přitažlivým silám působí tepelný pohyb iontů, který se snaží vyrovnat vzniklé koncentrační rozdíly. Nakonec se ustaví obdobná rovnováha jako při vzniku iontové atmosféry kolem každého iontu v silných elektrolytech (podle teorie Debye-Hückela). Tento jev - vznik tzv. difusní dvojvrstvy, můžeme popsat rovnicemi, vycházejícími přitom z Poissonovy rovnice pro elektrický potenciál náboje:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = - \frac{4\pi\rho}{\epsilon}$$

kde:  $V$  - elektrostatický potenciál

$x$  - kolmá vzdálenost od vnitřní vrstvy

$\rho$  - hustota náboje

$\epsilon$  - dielektrická konstanta elektrolytu (roztoku)

Potenciál vypočteme integrací funkce  $V(x)$ .

Náboj  $i$ -tého iontu je dán součinem  $z_i \cdot e$ , kde  $e$  je elementární náboj (jednomocný iont) a  $z_i$  je valence iontu (u kationtů je  $z_i$  záporná). Koncentraci  $i$ -tých iontů v místě  $V = 0$ , tj. daleko od povrchu krystalu označíme  $\nu_i^0$  (počet iontů).

Potenciál  $V$  je pak dán Boltzmannovým zákonem:

$$\nu_i = \nu_i^0 \cdot e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot V}{k \cdot T}} \quad (1)$$

kde:  $T$  - teplota ve stupních K

$k$  - konstanta úměrnosti

Hustota kladného náboje v daném místě je rovna součtu hustot jednotlivých iontů s ohledem na znaménko:

$$\rho = e \cdot \sum_i z_i \cdot \nu_i \quad (2)$$

Po dosazení rovnice (1) do rovnice (2) obdržíme hustotu náboje vyjádřenou jako funkci potenciálu v daném místě:

$$\rho = e \cdot \sum_i z_i \cdot \nu_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i \cdot e \cdot V}{k \cdot T}\right) \quad (3)$$



Předpokládejme, že hodnota zřomku v exponentu je malá ve srovnání s jednotkou. Pak použitím prvních dvou členů Taylorova rozvoje exponenciální funkce dostaneme:

$$\rho = e \cdot \sum_i z_i \cdot V_i^0 - \frac{e^2 \cdot V}{k \cdot T} \sum_i z_i^2 \cdot V_i^0$$

První součet udává hustotu náboje v pevné fázi. Ta je elektricky neutrální; součet se tedy musí rovnat nule.

Dosazením druhého členu do Poissonovy rovnice máme:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 \sum_i z_i^2 \cdot V_i^0}{\epsilon \cdot k \cdot T} \cdot V = \frac{V}{f^2} \quad (4)$$

kde:

$$f = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot k \cdot T}{4\pi e^2 \sum_i z_i^2 \cdot V_i^0}}$$

Integrujme rovnici (4):

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{V}{f^2} \quad | \cdot \frac{dV}{dx}$$

$$2 \left( \frac{d^2V}{dx^2} \right) \left( \frac{dV}{dx} \right) = \frac{2}{f^2} \cdot V \cdot \left( \frac{dV}{dx} \right)$$

$$\left( \frac{dV}{dx} \right)^2 = \frac{V^2}{f^2} + K_1 \quad (5)$$

První okrajová úloha dává:  $x = \infty$

$V = 0$  (v příslušné vzdálenosti od povrchu krystalu se potenciál asymptoticky blíží 0)

$\frac{dV}{dx} = 0$ ,  $K_1$  v rovnici (5) se musí rovnat nule

Po odmocnění rovnice (5) máme

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{V}{f}$$

Druhá okrajová podmínka pro povrch krystalu:  $x = 0$

$$V = V_0$$

$$\frac{dV}{dx} = \left(\frac{dV}{dx}\right)_0$$

Pro úbytek potenciálu v kolmé vzdálenosti od krystalu platí:

$$V = V_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{f}\right)$$

kde:  $V_0$  - potenciál krystalového povrchu

$x$  - vzdálenost od povrchu

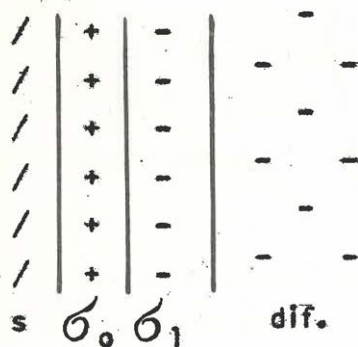
$f$  - konstanta (tzv. efektivní tloušťka difusní dvojvrstvy)

Rovnici pro  $f$  možno přepsat na tvar:

$$f = \frac{K}{\sqrt{\sum_i z_i^2 \cdot c_i^0}} = \frac{K}{\sqrt{\mu}}, \text{ přičemž}$$

$$\mu = \sum_i z_i^2 \cdot c_i^0 \text{ nám představuje tzv. iontovou sílu roztoku.}$$

Z této úvahy tedy vyplývá, že dvojvrstva má tím menší efektivní tloušťku, čím vyšší je koncentrace a mocenství iontů v roztoku. Vezmeme-li v úvahu ještě rozměr iontů, vychází kapacita dvojvrstvy daleko vyšší. Na této úvaze je založen model Sternovy dvojvrstvy. Vedle elektrostatických sil uvažujeme ještě adsorpční síly jako příčinu vzniku vnější vrstvy.



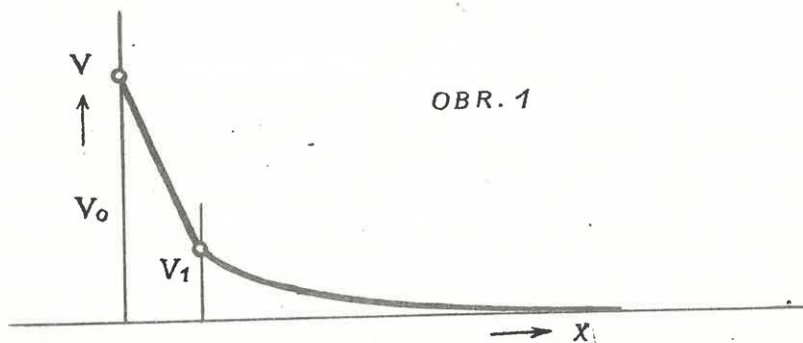
$\sigma_0$  - plošná hustota první vrstvy

$\sigma_1$  - plošná hustota druhé (nebo vnější) vrstvy

dif. - difusní vrstva, poutaná jen elektrostatickými silami

s - krystal (jílového nerostu)

Potenciál klesá nejprve rychle z hodnoty  $V_0$  na  $V_1$  a pak spojitým poklesem k nule. Plošná hustota opačně nabitých iontů (aniontů) je vždy menší než první vrstva, rozdíl vyvažují ionty difusní vrstvy.



Plošná hustota  $\sigma_1 = e \cdot \sum_i z_i \cdot n_i$ , kde  $n_i$  udává počet  $i$ -tých iontů adsorbovaných na  $1 \text{ cm}^2$  vnitřní vrstvy. Vztah pro poměr plošných nábojů nalezl Stern ve tvaru:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{\sqrt{\mu}}{K_1 + \sqrt{\mu}}$$

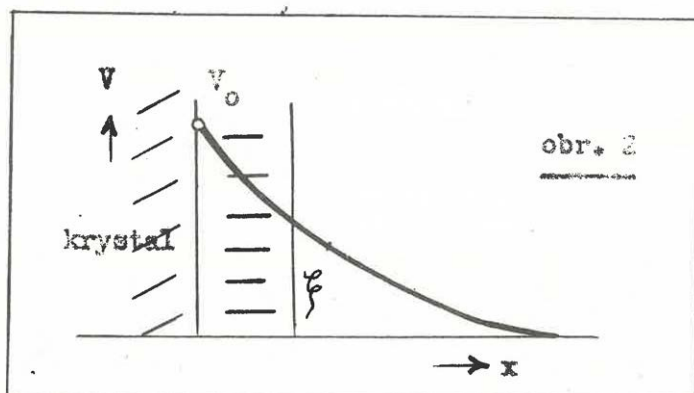
Hlavní podíl na neutralizaci náboje povrchu má ve zředěných roztocích (malé  $\mu$ ) difusní vrstva. V silných elektrolytech se poměr  $\frac{\sigma_1}{\sigma_0}$  blíží jedné (velké  $\mu$ ); tloušťka Sternovy dvojvrstvy se zmenšuje především adsorbací aniontů na první vrstvu.

Při pohybu kapaliny vůči krystalu část dvojvrstvy (vnitřní vrstva) u povrchu se nepohybuje, zřejmě následkem adsorpčních sil. Na tuhé fázi však ulpívá při pohybu kapaliny i tenký film kapaliny (na hydrofilních částicích se vytváří lyosféra) a některé ionty z difusní vrstvy jsou ve filmu a náleží kineticky k tuhé fázi. Náboj krystalu i s přilínající vrstvou iontů a kapaliny je tedy dán rozdílem nábojů první vrstvy a náboje části vnější vrstvy, která je adsorbovaná na povrchu krystalu.

Potenciál, který bude rozhodovat o průběhu elektrokinetických jevů, je potenciál rozhraní mezi přilínající vrstvou a ostatní kapalinou.

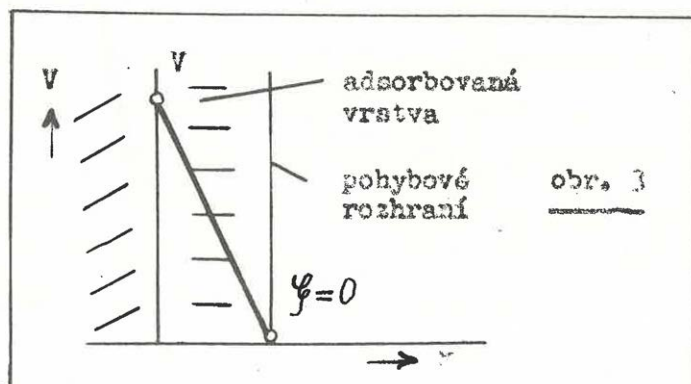
Je jím elektrokinetický potenciál, resp. zeta-potenciál. Na rozdíl od elektrochemického (Nernstova) potenciálu, který je potenciálním rozdílem ( $V_0$ , viz obr. 2) mezi fází kapalnou a tuhou, představuje zeta-potenciál rozdíl mezi rozhraním přilínajícího filmu s kapalinou a objemem kapalné fáze. Charakterizuje tedy uspořádání fázového rozhraní a nezávisí na termodynamických vlastnostech objemových fází.





Zeta-potenciál měříme obvykle prostřednictvím elektrokinetických jevů (elektroosmosa aj.), při nichž se hmota i elektrický náboj pohybují ve směru tečném k fázovému rozhraní. Jeho hodnota nepřesahuje 0,1 V; elektrochemický potenciál dosahuje naproti tomu několika voltů. Rozdíl mezi vlastnostmi obou potenciálů spočívá mimo to v ovlivňování cizími ionty. Zeta-potenciál je citlivý na stopy všech elektrolytů, kdežto na elektrochemický potenciál mají vliv pouze ony druhy iontů v roztoku, které disociují z tuhé fáze. Aktivitní nerovnováha mezi tuhou a kapalnou fází zeta-potenciál neovlivňuje.

Již velmi malý přídavek elektrolytu snižuje absolutní hodnotu zeta-potenciálu. Zvyšuje totiž iontovou sílu v roztoku a následkem toho dojde ke stlačování elektrické dvojvrstvy. Dalšími malými přídavky můžeme dvojvrstvu stlačit úplně, někdy až za pohybové rozhraní. Náboj vnitřní vrstvy je pak neutralizován vnější vrstvou a krystal se při pohybu jeví jako elektricky neutrální (tzv. isoelektrický stav,  $\zeta = 0$ ).



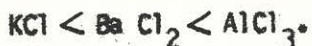
Vliv různých iontů na hodnotu zeta-potenciálu je komplikovaný. Obecně přídavek elektrolytu s ionty o nízkém mocenství, po dočasném nepatrném zvýšení, způsobuje pokles zeta-potenciálu k nule. Ionty s opačným znaménkem se dobře adsorbují na vnitřní vrstvě, jejich vliv stoupá s valencí, což dobře souhlasí s adsorbtivitou látky.

#### Stabilita suspenzí (koagulace a dekoagulace)

Částice nerostu (hlinitokřemičitanu) v suspenzi se skládá z jádra a obalové sféry - micely. Pro stabilizaci suspenze (solu) je rozhodující obalová sféra. Částice, vykonávající Brownův pohyb, se navzájem srážejí a při každém přiblížení se uplatňují adhesní povrchové síly (není-li suspenze stabilizována). Vznikají agregáty z mnoha primárních částic, sol se změní v hrubou dispersi, vyvločkuje a sedimentuje. Avšak také u stabilních suspenzí se setkáme s tzv. skrytou koagulací, někdy i s rekrystalizací solu. Tyto pomalé jevy označujeme pojmem "stárnutí" na rozdíl od rychlé - zjevné koagulace, kdy se suspenze k rovnovážnému stavu blíží velmi rychle a nastane spontánní sedimentace. Dosáhneme toho zpravidla neutralizací elektrického náboje micely vnějším zásahem - přídavkem jakéhokoliv elektrolytu ve vhodné koncentraci. Koagulaci možno také vyvolat změnou teploty, ozařováním, přídavkem solu opačného náboje apod. Nejmenší přídavek elektrolytu, schopný vyvolat zjevnou koagulaci, nazýváme koagulačním prahem.

Vztah mezi koagulačním prahem a změnami zeta-potenciálu byl nalezen experimentálně měřením elektroforezy. Zjevná koagulace počíná při snížení absolutní hodnoty zeta-potenciálu na asi 30 mV (kritický potenciál). Sol není tedy třeba uvádět do isoelektrického bodu, ale jen do jeho blízkosti. Každý elektrolyt v rovné nebo větší koncentraci než je koncentrace koagulačního prahu je schopen způsobit koagulaci minerální suspenze. Hlavní vliv na koagulační účinnost elektrolytu mají opačně nabití ionty (vzhledem k náboji částic suspenze) a tato účinnost stoupá s mocenstvím koagulujícího iontu (pravidlo Hardy-Schulze).

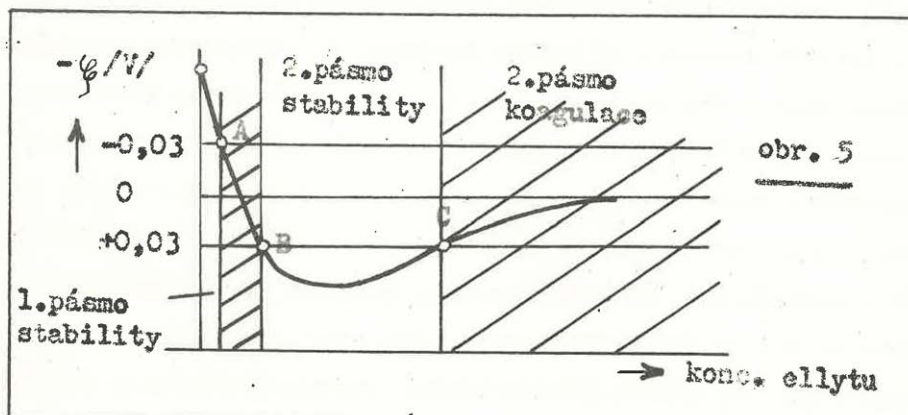
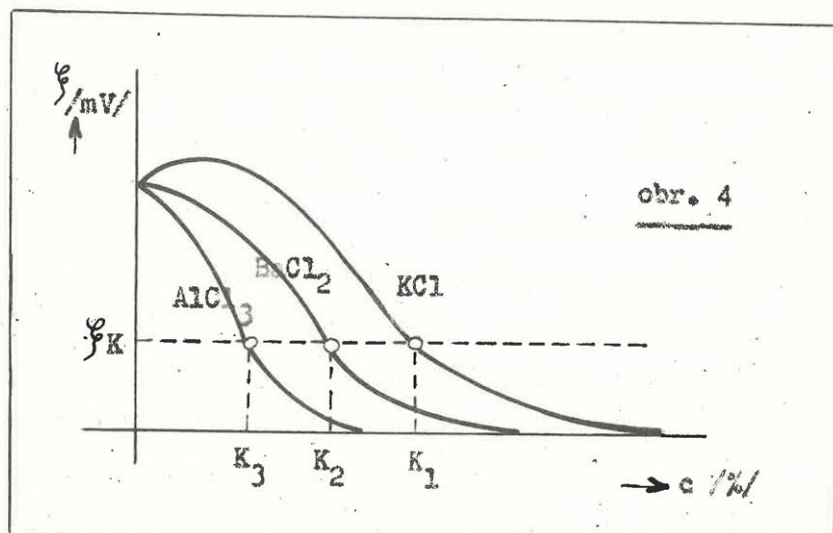
Pro jílové suspenze stoupá účinnost elektrolytu např. v řadě:



Větší koagulační účinnost než odpovídá mocenství, mají ionty těžkých kovů (Fe, Cu, aj.) a ionty organických sloučenin. Vliv iontu  $Fe^{+++}$  a humátů, obsažených v jílech, nelze proto zanedbat. Koagulační účinnost pro nerostné suspenze při témže mocenství je v tomto pořadí:  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ .

Elektrolyty s trojmocnými nebo čtřímocnými koagulujícími ionty mají dva koagulační prahy a dvě koncentrační pásma koagulace (viz obr. 5).

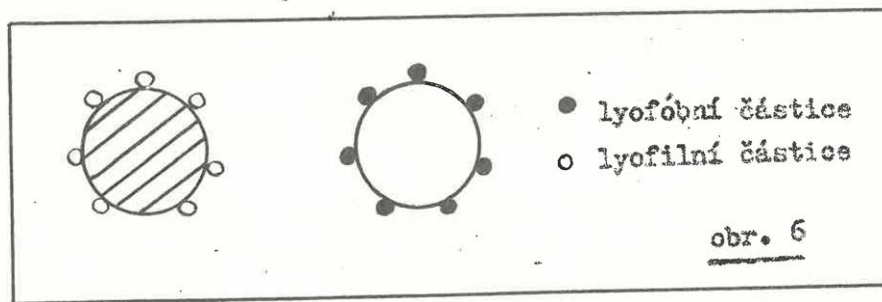




- A - kritický potenciál (1. koagulační práh)
- B - nadkritický potenciál
- C - 2. koagulační práh

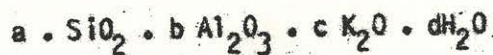
Ve druhém pásmu stability mají částčky suspenze opačný náboj (křivka B-C) než v prvním pásmu.

Zajímavé je chování suspenze se shodnými elektrickými náboji lyofóbních a lyofilních částic. Dochází ke vzájemnému ochrannému působení jednoho druhu druhým. Záleží však na tom, který druh částic má větší poloměr (velikost). Adsorbuje se větší počet malých částic na velké a utvoří na nich jakousi ochrannou vrstvu. Toto ochranné působení je ovlivňováno jak velikostí částic, tak adsorpční schopností a elektrochemickými vlastnostmi.

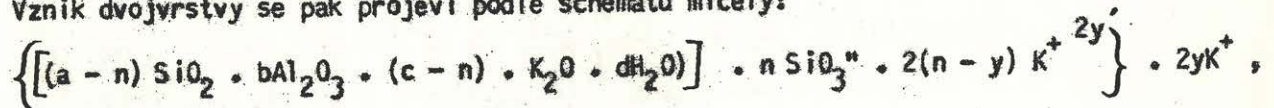


Krystal nerostu ochráníme právě umělym vytvořením elektrické dvojvrstvy na povrchu jádra. Dvojvrstva musí být natolik difusní, aby jen část vnější vrstvy lpěla při Brownově pohybu na částici, takže micela se navenek jeví jako elektricky nabitá. Při srážce dvou částic se uplatní proti adhezním silám odpudivé síly elektrostatické, takže částice se od sebe opět oddálí a koagulaci je zabráněno. Avšak úplně stlačená dvojvrstva ( $\xi = 0$ ) neodlílí povrchu krystalu žádný celkový náboj; ke koagulaci pak může dojít.

Koloidní suspenze jílových nerostů lze tímto způsobem stabilizovat. Náboj vnitřní vrstvy v tomto případě vznikne hlavně disociací povrchových skupin (tedy nejen adsorbci). Představu podá vzorec nerostu, který před disociací má tvar:



Vznik dvojvrstvy se pak projeví podle schématu micely:



kde formule uvnitř závorek  $\{ \}$  značí povrch tuhé fáze a draselné ionty vytvářejí vrstvu pozitivní.

Stabilitu suspenze můžeme též příznivě ovlivnit přidavkem lyofilního koloиду (vodní sklo apod.), který se adsorbuje na povrchu micely a vytvoří tak ochranný obal (ochranné koloidy).

### Thixotropní jevy

Lyofobní gely mají své typické představitele v hydrátovaných kysličnicích železa, hliníku a kyselíně křemičité. Vlastnosti gelu jsou irreversibilní a považujeme je za heterogenní systém. Jejich sítovitá struktura představuje fázi odlišnou od dispersního prostředí - vody. Jsou-li síly, poutající původní částice do skeletu, velmi slabé, je možno prudkým protřepáním tyto slabé vazby přerušit. Utuhlá kašovitá



suspenze ztratí tím svou soudržnost a ztekutí. Stáním (v klidu) se vazby znovu pomalu obnovují a dochází opět ke gelatinizaci. Tento opakovatelný jev nazýváme thixotropií. Suspenze bentonitu ve vodě je typickým příkladem takové thixotropní soustavy.

Někdy je možno vznik thixotropních gelů urychlit pomalými rytmickými pohyby. Tento jev, zvaný někdy rheopexie, není dosud uspokojivě vysvětlen, mohl by však příznivě ovlivnit studium thixotropních jevů v praxi při transportu jílových zemin při povrchových pracích na lomech, kde dochází k mechanickému tváření jílu (pásky, vlaky, zásobníky apod.).

### Kohese jílu

Pro danou horninu je kohese (soudržnost) dána jednak vazebními silami mezi částicemi a jednak svou mechanickou předností samotných částic (viz tzv. porodinové soustavy dle Buzágha). U jílu se setkáváme s odporem proti přemístění jednotlivých částic při destruktivních zkouškách jako výsledku vazeb mezi jílovými nerosty navzájem přes vodní film, mezi primárními křemičitany a jílovými nerosty převážně elektrostatickými (iontovými) vazbami, mezi křemenem, minerály těžkých kovů, silami Van der Waalsovými a s kombinací jmenovaných vazeb. Tepelný Brownův pohyb, působící proti soudržným silám, se v případě soudržné zeminy projevuje neměřitelně. Částice mohou vykonávat jen vibrační pohyb - kmitání kolem rovnovážné polohy. Narušení elektrostatických vazebních sil, zejména zvětšením elektrické dvojvrstvy, resp. oddálení částic zvětšením tloušťky vodního filmu, může mít za následek snížení kohese až k nule. To je ovlivňováno mikrostrukturou jílu, průměrnou zrnitostí a elektrickými poměry ve vodní fázi jílu. Některé bobtnavé nerosty (zvláště montmorillonity) zvětšováním svého objemu ucpávají póry a navíc vodu váží v několikanásobně větším množství než ostatní nerosty, což zpravidla zpomaluje destrukci soudržné zeminy.

Kohese jako fyzikální veličina je v určitém vztahu k ostatním mechanickým veličinám, charakterizujícím danou zeminu jako: úhel vnitřního tření, modul pružnosti, pevnost v tahu; závislostí se však dosud zjišťují jen experimentálně.

### Vazba nerost - voda, organická látka - nerost

Někteří autoři (např. Jasmund) předpokládají existenci složitějších vazeb jílu, jejichž součet dává výslednou kohesi - soudržnost. Přilnutí jílových částiček k sobě navzájem přes vodní film je ověřenou skutečností; je však ovlivňováno zmíněným zeta-potenciálem a termodynamickým stavem systému. Takto se spojují částice jílových nerostů zejména, mají-li vhodný tvar, např. lístkovitý nebo tyčinkovitý. Kromě toho



jsou v jílu obsažené organické sloučeniny včetně humátů, často polární, a uplatňují se proto svými vazebními silami také. Organické látky se rovněž povlékají vodním filmem, jsou však na rozdíl od křemičitanů lyofilní a mechanismus vzájemné přilnavosti je jiný. V každém případě však ovlivňují celkové chování jílové suspenze, ať již tvorbou ochranných koloidů po peptizaci nebo jako přímý prostředník mezipartikulárních adhesních sil. Studium těchto jevů není dosud ukončeno.

### Struktura a mikrotextura jílu

Přirozený jíl je heterogenní systém, u něhož existují všechny 3 fáze: tuhá, kapalná i plynná. Z fyzikálního hlediska je plynná fáze v prostorách, které vznikly teprve po jeho i sebemenším vyschnutí po uvolnění z rostlého stavu. To znamená, že se jedná o sekundární vakuoly, vzniklé po úniku vody. Primární plyny v přirozeném jílu nejsou v podobě vakuol nebo mezer, ale jako okludované, rozpuštěné v kapalně fázi, neboť byla zjištěno, že přirozený jíl je vodou 100 %-ně nasycen. Odpovídá to také teorii geneze jílu jako sedimentu z vodní suspenze.

Můžeme tvrdit, že fyzikálně vázaná voda v jílu je trojího typu: voda mezičásticová, voda mezivrstevová (jílové nerosty) a voda krystalická. Někteří autoři řadí krystalickou vodu spolu s hydroxylovou (vázanou) mezi chemicky vázanou vodu.

U jílu uvažujeme však vždy vodu jako elektrolyt (s ionty  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$  aj.) a dle toho určujeme její vliv na vlastnosti jílu za různých fyzikálně chemických podmínek s ohledem na termodynamický stav. Rozlišujeme sorpci vody na povrchu nerostu (intermicelární sorpce), sorpci mezivrstevovou (bobtnání montmorillonitů), lyosorpci u organických látek a některých smáčitelých nerostů a vodu uvolněnou ze xerogelů (syneresis).

Uspořádání nerostů v přirozeném jílu se liší dle jejich zrnitosti a tvaru. Kaolinitický jíl jeví usměrnění jednotlivých listkovitých krystalků při sedimentaci a konkordantní uložení kaolinitické frakce. Nestejnorodá zrnitost zapříčiňuje existenci volných prostor, které jsou vyplněny zčásti jemnějšími partikulami a vodou. Každá částice je na druhou vázána přes vodní film, někdy monomolekulární. Tato voda se pak neprojevuje při zjišťování vlhkosti jílu v laboratoři ani při  $110^\circ C$ , neboť je vázána polochemickými vazbami k povrchu nerostu na rozdíl od tzv. vody hygroskopické (mezičásticové).

Uložení nerostů v sedimentární hornině je vrstevité, zrnitostně vertikálně rozlišené podle podmínek sedimentace při jejím vzniku. Vrstvy stejnozrnitého materiálu mohou dosahovat mocnosti od desetin mm do několika metrů, pokud nejsou postsedimentárními geologickými vlivy deformovány. Klastická příměs pak svědčí zřejmě o ne-



klidné (říční) sedimentaci.

Dobrou službu při výzkumu mikrotextury jílu může vykonat např. studium uhlíkových replik nábrusů přirozených jílu pod elektronovým mikroskopem.

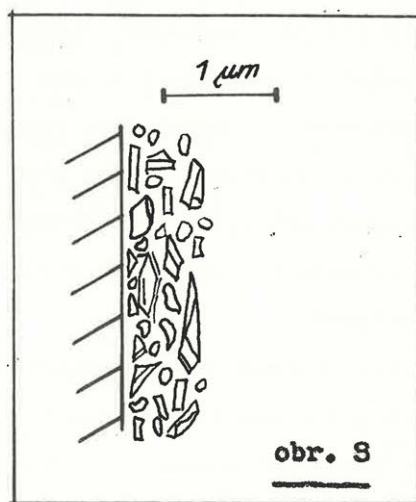
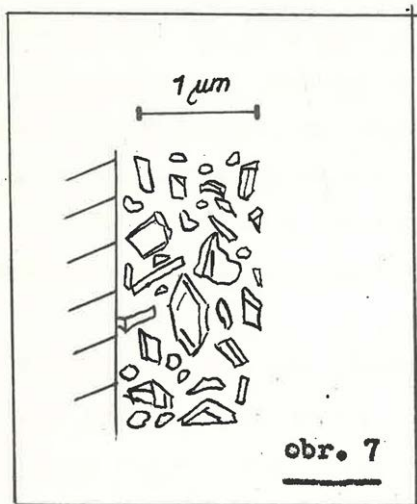
### Obecné závěry o lepivosti zemín z praktického hlediska

#### 1. Lepivost podmíněná vodou v materiálu

Předmětem úvahy budiž sypký materiál s jistým obsahem vody (vlhkostí), která není na látku vázána chemicky ani jako voda hygroskopických látek. Předpokládáme zrna sypkého materiálu ve vodě zcela nerozpustná, libovolného tvaru a smáčivosti, nebobtnající a netříděná. Voda neobsahuje elektrolyt, smáčedlo, ani tmel.

Průběh nalepení zrna na podložku (např. kovovou) z nerozpustného více méně smáčivého povrchu vypadá pak asi takto:

Dotyk jednotlivých zrn bezprostředně po okamžiku styku materiálu jako celku s podložkou není úplný. Jestliže přitlačení (dotyk) bylo způsobeno malým normálním napětím a po krátkou dobu, zůstane většina zrn pouze v blízkosti povrchu podložky. Dle smáčivosti podložky se voda roztéká tangenciálně po jejím povrchu a tímto pohybem přibližuje zejména malá zrna do dotyku s podložkou. Zrno, které se dostalo do kontaktu s podložkou, je od něj odděleno tzv. minimální vrstvou vody, zpočátku nahodilou volnou stranou svého povrchu (viz obr. 7). Celkový obsah vody v uvažovaném materiálu ovlivňuje proces transportu zrn do blízkosti podložky. Jiné vlivy jako absolutní teplota materiálu, teplotní rozdíl vody a podložky, barometrický tlak a podobně mají podružný význam. Rovněž vliv vektoru zemské tíhy se zanedbává.





Má-li nyní zrno dostatek času a vhodné prostředí, natáčí se postupně vzhledem k podložce svou největší a nejrovnější ploškou. Vzniklé mezery mezi relativně větším zrnem a podložkou působí "savým" účinkem na menší zrna, která mezery utěsní (viz obr. 8). Tento proces probíhá u zrn jemných frakcí (pod 0,01 mm) následkem Brownova pohybu. Vysychá-li sypký materiál po nalepení, zůstane pevným nebo se stane opět sypkým podle druhu přitažlivých sil za sucha a způsobu uspořádání zrn (lístky, skelet apod.).

Experimentálně je možno potvrdit předešlé úvahy např. těmito jevy:

- a) lepivost různých materiálů podložky je úměrná smáčivosti jejího povrchu (teflon, ocel)
- b) lepivost se zvětšuje dokonalejším přilnutím materiálu k podložce
- c) vysycháním původně rozbředlého jílu jeho soudržnost zpravidla vzroste.

## 2. Lepivost způsobená tmelem

Proces nalepování je v tomto případě závislý na fyzikálních vlastnostech tmele. Při vyšetřování lepivosti sypkého materiálu obsahujícího tmel je nutno brát v úvahu jednak přilnavost zrn k podložce přes vodní film a současně přes tmel, přičemž druhý jev převažuje. Doba k ustálení definovatelné lepivosti (vzrůst síly nalepení materiálu na podložku s časem) je zcela dána vlastností tmele. Nedochozí k žádnému natáčení zrníček nebo jejich transportu. Viskozita média je vždy větší a brzdí tepelný pohyb částic. Tmel může být tvořen koloidními látkami rozličného složení nebo také látkami kryptokrystalickými (částice 5-300  $\mu$  m). V prvním případě se neuvažuje přítomnost volných kationtů k suspenzi. Jejich případné uvolnění z částic materiálu (jílových nerostů) je následováno tvorbou micel a jejich pohyb je omezen. V případě krystalitu jako tmele nutno vždy uvažovat volné ionty ve vodním prostředí mezi zrny. Při vysychání dochází k objemovým změnám, které přímo závisí na objemových změnách tmele na rozdíl od případu ad 1.

## 3. Lepivost způsobená adhesí

Tento druh lepivosti se projevuje jako zcela nepatrná síla mezi jednotlivými zrny materiálu ve vlhkém i suchém stavu. Zpravidla dochází k jejímu uplatnění buď po elektrostatickém přichycení nejjemnějších částíček na podložku a následném vybití těchto nábojů. Po vyschnutí lepivého materiálu na podložce je vliv adhesion již podstatný. Zrna jsou více méně orientována a lpí jednak na podložce a jednak mezi sebou navzájem, pokud to dovolí tvar zrn (lístky, destičky apod.).



Při diskusi adhezních sil, měřených mezi zkoumaným materiálem a vyleštěnou měrnou podložkou, je nutno brát v úvahu vliv vždy existující mikroskopické nerovnosti jejího povrchu, která znatelně ovlivňuje např. měření síly lepivosti.

Závěrem možno tvrdit, že adhezní přitažlivé síly jsou v případě měření lepivosti vlhkého materiálu druhořadé; uplatňují se teprve po jeho vyschnutí.

#### 4. Elektrostatické přitažlivé síly:

- a) síly opačně nabitých částic ve vodní suspenzi
- b) síly nabitých částic v suchém prostředí

a) Koloidní a mikrokrystalické látky nesou ve vodní suspenzi zpravidla záporný náboj. Částice se však vždy obalují orientovanými ionty nebo radikály podle toho, jaká je koncentrace a velikost iontů (radikálů) v obklopujícím prostředí, tj. elektrolytu. Celkový náboj jedné částice přitom zůstává obyčejně týž.

Nabitě částice se však mohou obalit také koloidními látkami, které omezují možnost koagulace. Celý proces je silně závislý na vzájemné koncentraci a kvalitě zrn i iontů; uplatňuje se úloha velkop průměrových iontů při malém vlastním náboji - alkalie. Vliv těchto sil v suspenzích na lepivost je specifický a různý od systému k systému. Elektrostatické síly mohou účinně spolupůsobit na lepivost vlhkého materiálu. Individualistický charakter problému nutí řešit každou soustavu zvlášť. Vnější zásahem je možné elektrostatické síly ovlivňovat např. přidávkou vhodných solí, ochranných koloidů apod. (viz příslušná stať v teoretických základech).

b) Zasuška se projevující elektrostatické přitažlivé síly jsou obecnou vlastností všech malých nevodivých i vodivých částic, zvláště menších než 0,1 mm. Elektrostaticky ulpělá zrna na podložce se nemohou již orientovat. Síly zasuška jsou velmi malé, ovlivňované vnějšími faktory, druhem materiálu a uspořádáním pokusu.

Elektrostatické síly působící zasuška lze při studiu lepivosti zanedbat. Neuvažujeme zde volné vazby molekul (např. křemičitanů) mezi sebou v utuhlé hmotě po orientaci ("porodínové struktury").

#### 5. Magnetické přitažlivé síly

V našich úvahách tyto síly uvažovat nemusíme. Vzájemné přitahování zrn mezi sebou samými i mezi zrny a podložkou, způsobené jejich vlastním magnetismem, se projevuje pouze u ferromagnetických látek, zrn železa, niklu, kobaltu, magnetických slitin, a to vcelku neměřitelně u běžných surovin s výjimkou minerálu magnetitu.

### Závěr

Zpracovaná studie podává informace o představách procesů (mikrodějů), probíhajících při nalepování zemin ve formě stručných teoretických základů fyzikální podstaty lepidlosti. Výsledkem toho má být udání zdůvodněného směru pro další výzkum se zaměřením na navrzení technického opatření, vedoucího k likvidaci nebo alespoň ke snížení lepidlosti jílu v báňské technologii, zvláště při odklizových pracích v SHR. Za tím účelem je třeba ověřené hypotézy z fyzikální a koloidní chemie brát jako fakt a experimenty jim zcela podřídít. Jako příklad uveďme účinný zásah při umělém snížení smáčivosti exponovaných povrchů strojních součástí, ať již volbou vhodného materiálu součástí, nebo aplikací postřiků nepolárními kapalinami apod. Přitom je však třeba citlivě každý návrh ekonomicky zvážit, neboť sebeúspěšnější laboratorně vyzkoušená metoda se může po zavedení do praxe značně prodražit. Je jistě výhodné v takových případech využít možnosti poloprovozních ověření a experiment rozpracovat pak již volně bez oklešťujících, třeba i teoreticky zdůvodněných zákonů a pouček. Tento postup se zdá být právě v případě řešení problému lepidlosti zvláště účelný. Dokazuje to množství neúspěšných návrhů na likvidaci přilnavosti, fyzikálně zdůvodnitelných, avšak v provozu v širším měřítku neaplikovatelných (teflon, infra-ohřev, elektroosmosa, silikony aj.) a na druhé straně úspěšné zásahy jako např. specifická úprava či konstrukce tvarů příslušných strojových součástí, jednoduchý odporový ohřev nebo pryžové výstelky apod.

### Literatura:

- |                   |  |
|-------------------|--|
| Babkov V. F. aj.: | Nauka o zeminách a mechanika zemin, SNTL Praha 1954  |
| Buzágh A.:        | Koloidika I. a II., Akadémiai kiadó, Budapest 1949 (slovenský překlad VSAV, Bratislava 1961) |
| Brdička R.:       | Základy fyzikální chemie, Přírodověd. vyd., Praha 1952                                       |
| Jasmund:          | Die silikatischen Tonminerale, Leipzig, 1955   |
| Konta J.:         | Jílové minerály Československa, nakl. ČSAV, Praha 1957                                       |
| Pouchlý J.:       | Koloidní chemie, SNTL, Praha 1955  |