

Obyčejný minerál s neobyčejnými vlastnostmi

Lesklé a šupinaté pigmenty



1. Železitá slída, spekularit Fe_2O_3 , snímek © Václav Štengl

Mgr. Václav Štengl, Ph.D., (*1963) vystudoval anorganickou chemii na Přírodovědecké fakultě UK v Praze, postgraduální studium ukončil na Univerzitě v Pardubicích. V Ústavu anorganické chemie AV ČR v Řeži u Prahy se zabývá zejména syntézou nanodisperzních oxidů a oxidohydroxidů pro materiálový výzkum.

Ing. Jan Šubrt, CSc., (*1943) vystudoval chemii na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. V Ústavu anorganické chemie AV ČR v Řeži u Prahy se zabývá chemií pevné fáze a metodami elektronové mikroskopie v materiálovém výzkumu.

RNDr. Snejana Bakardjieva, Ph.D., (*1963) vystudovala anorganickou a analytickou chemii na Univerzitě St. Kliment Ohridsky v Sofii, ukončila postgraduální studium na Přírodovědecké fakultě UK v Praze. V Ústavu anorganické chemie AV ČR se zabývá především metodou elektronové mikroskopie v materiálovém výzkumu.

VÁCLAV ŠTENGL
JAN ŠUBRT
SNEJANA BAKARDJIEVA

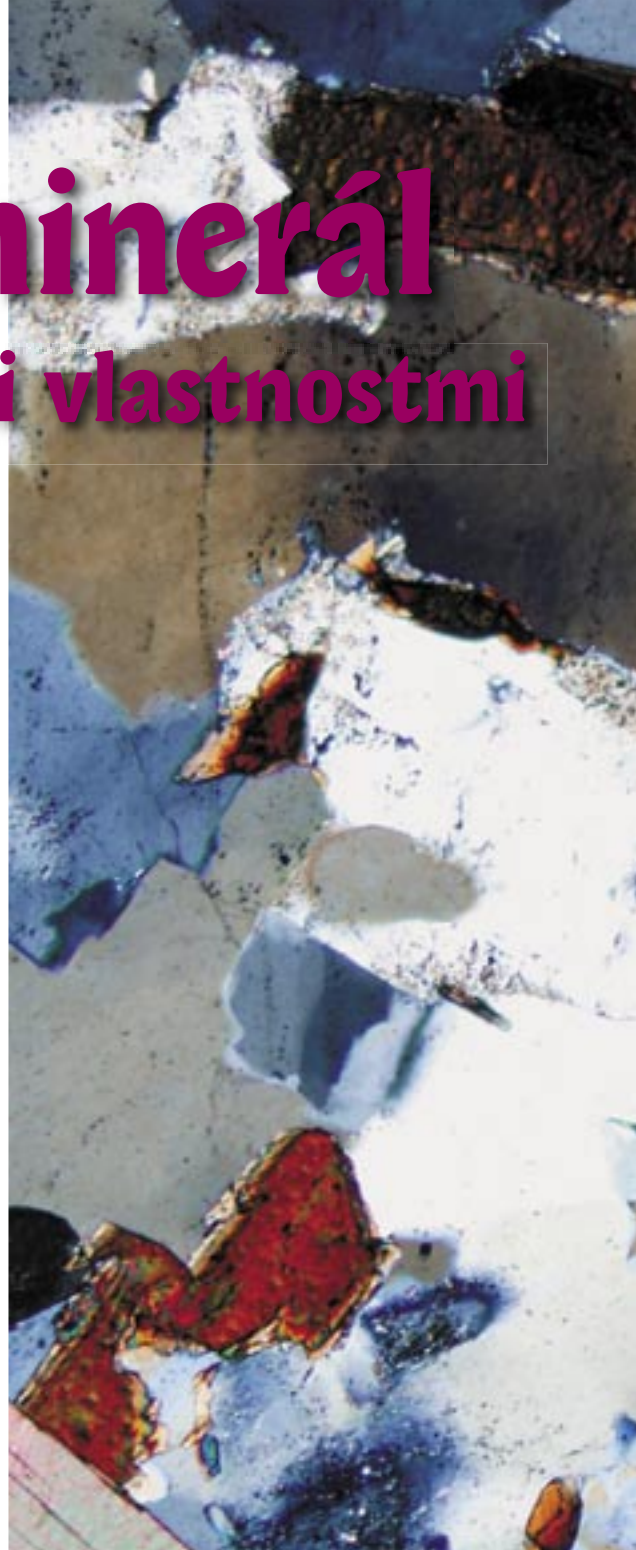
Křemík a kyslík patří mezi chemické prvky s nejčastějším výskytem v zemské kůře. Tvoří také slídu, která se v přírodě vyskytuje v mnoha chemických modifikacích. Známé je více než 30 slídových minerálů.¹ Nejznámější a nejpoužívanější je světlý muskovit (obr. 3, 4), který se vyznačuje obsahem draslíku a hliníku. Vyskytuje se i ve fuchsite, odrůdě nazelenalé vlivem chromu. Temně hnědá až černá barva biotitu (obr. 2) je způsobena vysokým obsahem železa a hořčíku. Zbarvení od fialové až k růžové je charakteristické pro lepidolit neboli lithnou slídu. Tmavě zbarvený flogopit se těží hlavně proto, že má vynikající tepelné i elektrické izolační vlastnosti, daleko vyšší než ostatní druhy slíd.

Od elektroniky po nátěrové hmoty

V přírodě se slída vyskytuje na mnoha místech, ta nejkvalitnější ale pochází z nalezišť v Indii. Dovážíme ji i do České republiky, používá se jako surovina pro výrobu malířských lesků v Poběžovicích a také k výrobě slídových polotovarů pro elektrotechnický průmysl v Elektroizole Tábor. Vytríděnou indicovou slídu, vhodnou jako plnivo i surovina pro pigmenty, dovážíme z Německa. Velká naleziště slídy jsou také v Americe, Brazílii a Rusku. U nás se muskovit vyskytuje spolu s českými granáty v ložisku Garmica Měděnec.

Slída má vynikající vlastnosti. Je stabilní a inertní k vodě, olejům, ředidlům i kyselinám, má vysokou pružnost a vynikající štěpnost (schopnost dělit se po vrstvách, rozlískovat se). V tenkých šupinkách je průhledná a má vysoký lesk. Vysoká dielektrická pevnost a vynikající elektroizolační vlastnosti spolu s nízkou tepelnou vodivostí ji předurčují jako materiál vhodný pro elektrotechnický průmysl. Své vlastnosti si zachovává až do 1200 °C, proto se velké štěpné tabulky muskovitu používaly jako okénka v kamnech nebo olejových lampách.

Významné je také použití muskovitu jako pigmentu v nátěrových hmotách nebo v plastech. Pro tento účel se slída nejdříve upravuje mechanicky. Jestliže má být použita ja-



ko plnivo, mele se buď za sucha v kulových kovových mlýnech na částice do velikosti 20 mikrometrů, nebo za mokra ve speciálních dřevěných mlýnech na lístky o velikosti asi 50 mikrometrů. Ty se používají mimo jiné jako pigmentový nosič. Slídu lze rozlískovat také ultrazvukovým vlněním.

Chemicky modifikovaná slída

V Ústavu anorganické chemie v Řeži u Prahy byl vyvinut jednoduchý způsob jak na povrchu slídových lístků vytvořit vrstvičku oxidů. Postup vychází z principu rozkladu močoviny na amoniak a oxid uhličitý ve vodě varem. Uvolněný amoniak postupně neutralizuje kovové soli v roztoku a vyloučené částice hydroxidů kovů se na povrchu lístků pomalu přichytávají pevnou chemickou vazbou.



Snímek © S. Bakardjieva

Snímek © T. Hrstka

Touto úpravou lze získat různě zbarvené pigmenty, záleží na barvonosném kovu a jeho mocenství v použité sloučenině. Důležitý je v první řadě kationt příslušného kovu (železa, hliníku, kobaltu či chromu). Například použitím Fe^{3+} je možné získat paletu odstínů od žlutých a zlatých přes oranžové a okrové k bronzovým a červeným, Fe^{3+} a Fe^{2+} poskytují řadu odstínů od stříbrné až pod černou. Modré odstíny je možné získat kombinací Al^{3+} a Co^{2+} , zelené pomocí Cr^{3+} a zelenomodré kombinací Cr^{3+} a Co^{2+} . Konečné zbarvení slídového pigmentu se získá žháním modifikované slídy. Zabarvení pigmentu se mění s teplotou žhánění. Při použití určitého poměru kobaltu a hliníku je pigment do 150 °C světle fialový a postupně tmavne do černé, při 500 °C přechází v temně zelenou, nad

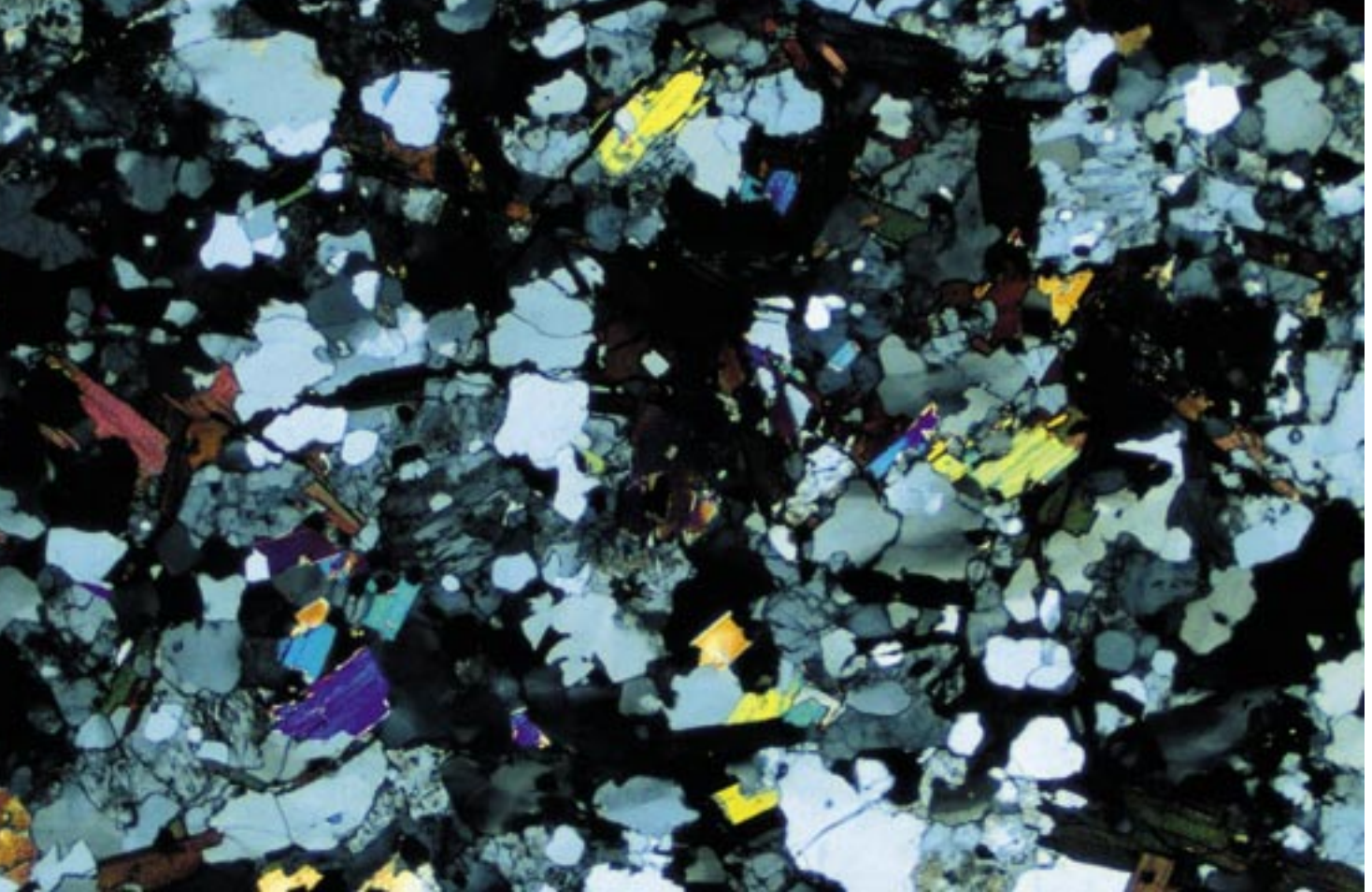
650 °C je zelenomodrá a nad 800 °C má barvu akvamarínové modři.

Ochrana proti korozi

Když se lístečky muskovitu pokryjí vrstvičkou oxidu železitého (obr. 2), můžeme pomocí metody mapování prvků vrstvičku sledovat v rastrovacím elektronovém mikroskopu. Pokrytí oxidem železitým je rovnoměrné a vrstvička je od slídového nosiče zřetelně oddělena. Tloušťka vrstvy oxidu železitého na slídovém nosiči je přibližně 1 mikrometr. Takto upravený muskovit se používá při výrobě nátěrových hmot chránících kovy před korozi. V současné době se používá přírodní pigment spekularit, což je odrůda hematitu tvořená lístečky oxidu železitého, proto se jí někdy říká železitá slída. Lístečky se v nátěru

2. Biotit s vloženým snímekem řezu muskovitem s vrstvičkou oxidu železitého (SEM). Atomy křemíku (muskovit) jsou zobrazeny červeně, atomy železa (vyloučená vrstva oxidu) modře.

1) Základní složení slídy lze popsat sumárním vzorcem $\text{AB}_{2-3}(\text{X}, \text{Si})_2\text{O}_{10}(\text{O}, \text{F}, \text{OH})_2$, kde A je nejčastěji draslík, ale může být zastoupen také sodíkem, vápníkem, bariem, cesiem, popřípadě amonným iontem. Ion B může být hliník, lithium, železo, zinek, chrom, vanad, titan, mangan nebo hořčík. Ion X je nejčastěji hliník a může být zastoupen borem nebo železem.



3. Muskovit, světlá slída, © Tomáš Hrstka

2) Anatas a rutil – čtverečné nerosty (chemicky oba oxid titaničitý) lišící se pouze zbarvením a tvarem krystalů.

3) Frity (v tomto kontextu) jsou sklářské produkty – výtavky – vzniklé prudkým ochlazením skloviny nebo vytaveného smaltu. Používají se v výrobě glazury.

srovnají souběžně s rovinou natírané plochy a částečně se překryjí. Tím se prodlouží dráha pronikání korozních činidel k povrchu kovu, vzroste odolnost vůči UV záření a nátěr se mechanicky zpevní. Tomuto jevu se říká „bariérový efekt“.

Lesk a šupinatost

Průmyslově se vyrábějí pigmenty s drobnými lístky (o průměru desítek mikrometrů

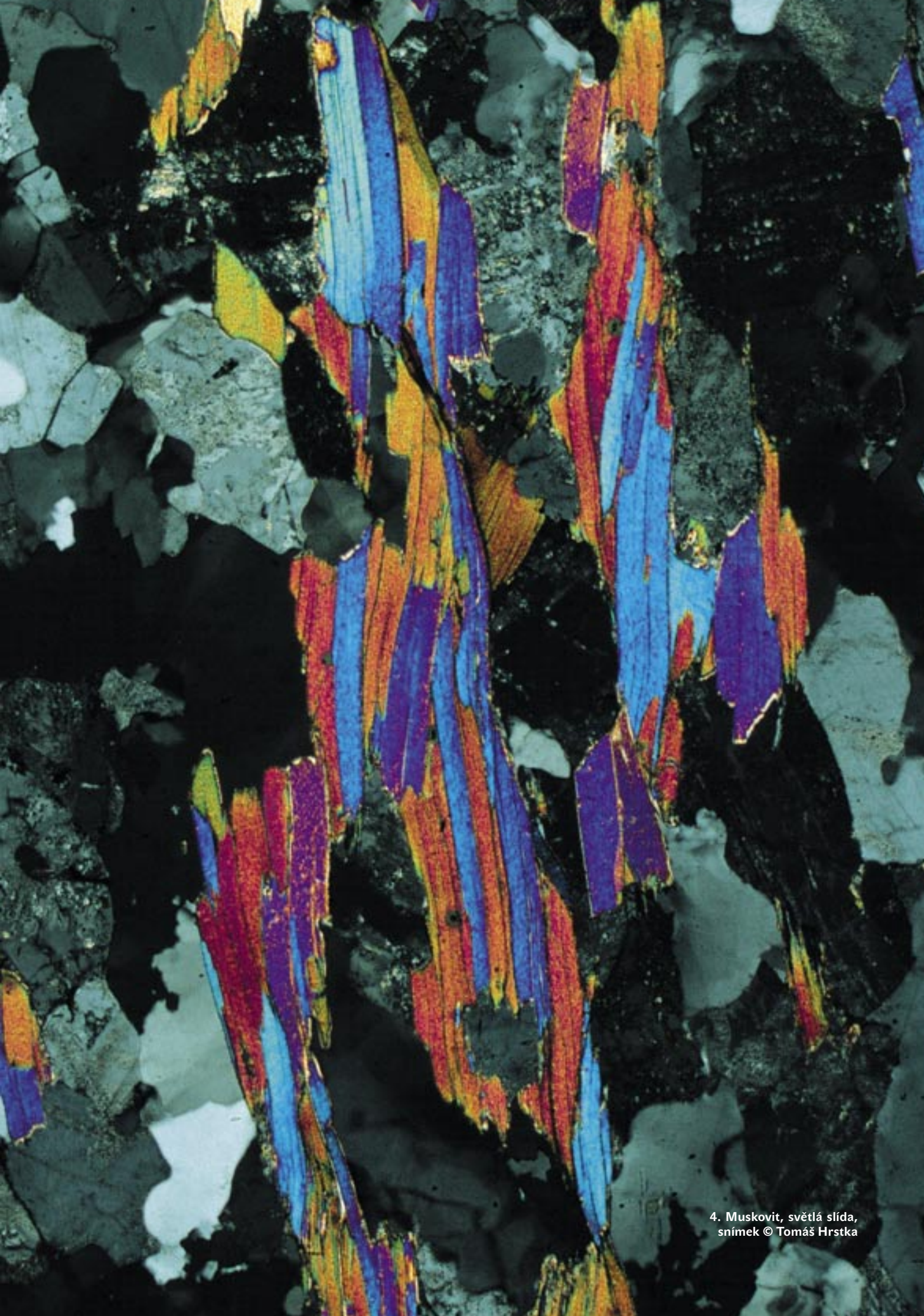
a tloušťce okolo 1 mikrometru) pokrytými vrstvičkou oxidu titaničitého – anatasu nebo rutilu.² Tato vrstva se tvoří na povrchu slídy řízenou hydrolyzou chloridu titaničitého roztoky alkálií. Barevný odstín vzniká interferencí světla na vyloučené vrstvě, proto se tyto pigmenty nazývají interferenční nebo perleťové. Podle tloušťky vrstvičky oxidu titaničitého mají zbarvení stříbrné, zlaté, světle modré, někdy i načervenalé. Tyto barevné odstíny jsou slabé a zesilují se přidáním další vrstvičky z oxidů kovů, hlavně železa, chromu a kobaltu. Tímto postupem však nelze připravit lístečkové pigmenty s většími částicemi (nad 80 mikrometrů) ani s intenzivnějším zbarvením. Perleťové pigmenty se používají v nejrůznějších typech výrobků v mnoha průmyslových odvětvích – přidávají se například do šamponů na vlasy, do plastových obalů či do automobilových metalických laků.

Uplatnění muskovitu pokrytého vrstvičkami oxidů kovů je velmi rozmanité. Jestliže se použije jemně mletá slída (do 20 mikrometrů), je vzhled pigmentu podobný pigmentům klasickým, ale při částicích nad 40 mikrometrů dostává slídový lesk a šupinatost. Odstíny barev jsou pak sytější než u klasických interferenčních pigmentů. Ze slídových částic se dají připravit pigmenty lesklé i matné – záleží na síle vyloučené vrstvy a na tepelné úpravě. Perleťové pigmenty se přidávají i do keramických glazur nebo do skla. Při výrobě plastů se barevnými slídami nahrazují „blistry“ (stříhané lesklé hliníkové plíšky). Slídový pigment je tepelně stabilní (do 1200 °C), a proto jej lze použít také v keramických fritách³ a jako dekorativní prvek ve skle či v keramice.

SNÁŠET SE JAK SLÍDA

Při mineralogickém výzkumu jeskynních sedimentů v Ochtinské aragonitové jeskyni na Slovensku byly ve významném množství nalezeny velmi drobné šupinky muskovitu uvolněné z okolních fylitů. Jejich velikost a zaoblení ukazují, že se do jeskyně dostávaly společně s povrchovými vodami úzkými cestami podzemních kanálů. Ochtinská jeskyně patří do kategorie skrytého krasu neboli kryptokrasu. Byla objevena při hornickém průzkumu, jinak nic nenavědčovalo tomu, že by zde taková dutina nejasné geneze vůbec mohla existovat. Drobné šupinky muskovitu byly v mnoha případech pokryté tenkou vrstvou oxidů železa a někdy také manganu. Na manganové oxidy na povrchu muskovitu byly na některých místech vázány zvýšené obsahy niklu a vzácných zemin, zejména lanthanu (kolem 8%) a neodymia (až kolem 12%). Pravděpodobný model vzniku těchto pozoruhodných agregátů je kupidivu podobný jako u výroby syntetických slídových okrů. Jemnozrnná slída vstupovala po deštích do obrovské zatopené prostory jeskyně. Povrch slídy byl částečně hydratován. Slída pomalu, dny, možná týdny, padala ke dnu. Je možné, že konvekční proudění ji v zatopené prostora opět vynášelo směrem k hladině. Na jejím aktivním povrchu se srážely hydroxidy manganu a železa. Ztěžklé slídové vločky padaly ke dnu jako zpomalené vánoční sněžení. Roztoky vstupující do jeskyně rovněž obsahují stopové prvky uvolněné z okolních vulkanitů, a tak se na aktivním povrchu zejména manganových oxidů místy srážel nikl, kobalt a vzácné zeminy. Po tektonickém výzdvihu Slovenského Rudohoří se jeskyně ocitá na „suchu“. Nicméně železitě okry – zčásti nacytané na muskovitu, zčásti na vápencové stěně jeskyně – plní další důležitou funkci. Vážou i uvolňují vodu, a tím vytvářejí vhodné, mimořádně stabilní mikroklima, které podporuje růst aragonitu. Výsledkem pak je jakási podzemní mineralogická pokladnice, právem zařazená na seznam UNESCO. V hlubších, zatopených partiích jeskyně však slída sněží dál.

Václav Cílek



4. Muskovit, světlá slída,
snímek © Tomáš Hrstka