

POROČILA

NEKATERE GEOLOŠKE IN TEHNOLOŠKE ZNAČILNOSTI BENTONITOV IZ NAHAJALIŠČ V OKOLICI CELJA

Bojan Držaj in Egon Lukacs

Na III. republiškem posvetovanju o nekovinskih surovinah in izdelkih, ki sta ga organizirala Oddelek za montanistiko FNT ter Zveza rudarskih, geoloških in metalurških inženirjev in tehnikov SRS, Ljubljana, 24. do 25. 11. 1967, je bil podan referat, ki ga priložujemo v skrajšani obliki. Podrobnosti z obširnega področja raziskav bodo objavljene posebej.

S člankom želimo opozoriti predvsem na raziskave bentonita v okolici Celja. Ta bentonit vsebuje poleg montmorillonita zeolitna minerala klinoptilolit in heulandit. Druga značilnost je v tem, da je poleg kalcijekega razvit tudi natrijski bentonit.

V Sloveniji so bentoniti znani že iz prejšnjega stoletja. Med obema vojnama so odkopavali bentonit pri Hlakovni in ga izvažali na Čehoslovaško, v Avstrijo in Švico. Po drugi svetovni vojni so ga začeli v manjšem obsegu odkopavati na izdankih in v jami Opoka šele leta 1954.

Pojave bentonitov na območju Celja je prvi geološko obdelal Rihteršič (1956). Pelhan (1954) pa je že prej raziskoval njihovo uporabnost kot veziva pri izdelavi livarskih peskov. V ta čas spada tudi prva zaznavna informacija o celjskih bentonitih v tuji strokovni literaturi (Jasmond, 1955). O mnogostranski uporabnosti bentonitov je poročal Sedlar na II. republiškem posvetovanju o nekovinskih surovinah v Ljubljani leta 1960.

Kljub številnim izdankom pa so bila bentonitna nahajališča premalo raziskana za sodobno eksploatacijo. Zato je Sklad Borisa Kidriča ob sofinanciranju Zavoda za napredek gospodarstva Celje in podjetja MONTANA Zalec sklenil finančno podpreti geološke, rudarske, analitske in tehnološke raziskave, ki sta jih v letih 1961 do 1966 izvajala Geološki zavod Ljubljana in Kmetijski inštitut Borisa Kidriča Ljubljana v sodelovanju z drugimi institucijami. Pri teh raziskavah je bilo ugotovljeno, da so eksploatacijsko interesantne zaloge bentonita zahodno od Celja (Rijavec, Stern, Lukacs, Rihteršič, 1964). Sledile so intenzivne raziskave na črti Zaloška gorica—Prekorje v dolžini okrog 6 km. Raziskovani horizont pripada strukturno severnemu krilu motniške sinklinele. Globinska vrtanja so pokazala, da je bentonitni horizont debelejši pri Zaloški gorici. Proti vzhodu se med Slatino in Prekorjem stanjša. Na podlagi tega je bil lociran vpadnik v Zaloški gorici. Izvedena dela so pokazala, da se bentonitni horizont deli v glavnem v tri plasti odkopne vrednosti.

Kot je znano, je karakteristična sestavina bentonita montmorillonit, ki ga spremljajo drugi, običajno glineni minerali s primesjo kremenca, glincercev in

sljude. Ni redka prisotnost pirita, dolomita, breunnerita kot tudi ne biogeno vnesevih primesi apnenca in kremenjaka kot ostankov odmrlih organizmov. Delno, posebno na površju, se v glineno substanco vključuje še humus. Montmorillonit pripada nabrekajočemu natrijskemu in nenabrekajočemu kalcijskemu tipu (Dérjbéré in Esme, 1951). Glede na koloidno kemične lastnosti ju lahko ločimo: natrijski tip bentonita prevedemo v suspenzijo z vodo, kalcijški pa prehaja v suspenzijo šele po prejšnji obdelavi z dodatkom natrijskega karbonata. Ločitvena metoda, ki sta jo obdelala Buzágh in Szepesi (1955), lahko rabi kot semikvantitativno določitev odstotka montmorillonita v bentonitu z upoštevanjem, da prehaja del kristobalita v suspenzijo in del montmorillonita v nesuspendirani delež bentonita (Buzágh in Szántó, 1961). Obenem pa metoda nudi možnost za oceno surovine, saj je njeno kvaliteto pripisati v glavnem koloidnemu deležu kot nosilec lastnosti bentonita, uporabljenega npr. za pripravo injekcijskih mešanice in izplačnih tekočin. V tehniki konsolidiranja terena pa je pomembna tiksotropija takih suspenzij.

Pri celjskih bentonitih so analize vzorcev iz vrtin in razkopov pokazale, da gre za natrijski, kalcijški in zmesni tip bentonita, odvisno od lokacije vzorčevanja (Držaj, 1962 in 1963). Odstotek celotnega deleža montmorillonita in nakazovana tendenca k natrijskemu tipu sta tudi v določeni meri vplivala na lociranje raziskovalnega vpadnika v Zaloški gorici in s tem na poglobitev analitskih raziskav vzorcev iz tega nahajališča. Po semikvantitativni metodi (Buzágh in Szepesi, 1955) je bilo ugotovljeno, da vzorci iz vpadnika iz 1. sloja v Zaloški gorici kažejo na kalcijev tip bentonita, material iz 2. sloja na natrijev tip bentonita in vzorec iz 3. sloja na vsebnost natrijevega montmorillonita v materialu, ki vsebuje večinoma druge sestavine (Dobovišek, Držaj, Ferlan in Gomišček, 1966). Z diferencialno termičnimi analizami vzorcev bentonita smo poskusili raziskati zveznost njegove kvalitete v posameznih slojih (Dobovišek, Držaj, 1966). Ugotovljeno je bilo, da nastopajo majhni odmiki v kakovosti v vsakem sloju, kar pa je za tovrstno surovino umevno. Omeniti je vredno, da so vzorci 3. sloja iz vrtin po diferencialno termični analizi kazali na kvalitetnejšo surovino kot vzorec iz jamskih del.

Poleg odstotka in vrste montmorillonita je za kvaliteto bentonita važna ionska izmenjalna kapaciteta (vrednost «S») (Weiss, 1958). Določevali smo jo po amonacetatni metodi (Rozgaj, 1958). V filtratu pa smo po odstranitvi amonijevega bentonita določevali vsebnost ionov Na^+ , K^+ , Ca^{2+} in Mg^{2+} . Ugotovili smo, da je vsota iz bentonita izluženih ionov višja od izračunane vrednosti ionske izmenjevalne kapacitete, dobljene po amonacetatni metodi. Poleg tega smo pri vzorci iz 1. sloja iz vpadnika v Zaloški gorici ugotavljali nizko vrednost pH, vzorci iz 2. in 3. sloja pa so kazali visoko alkalne učinke.

Ta pojav smo želeli razložiti na podlagi dodatnih diferencialno termičnih in rentgenskih raziskav. Rentgenogrami, izdelani v Budimpešti leta 1966, (Náray-Szabó, Jenček in Zajec) so nakazovali neidentificirane odklone. Šele Habeković (1967) je v nekaterih vzorcih celjskih bentonitov ugotovil prisotnost zeolitnega minerala beulandita.

Pri raziskavah v Zaloški gorici je sodeloval tudi Rijavec, ki je opozoril, da so nahajališča celjskih bentonitov in tufov geološko podobna nahajališčem bentonita in andezitnega tufa v okolici pristanišča Mostaganem v severozahodni Alžiriji. Nekatere vrste teh alžirskih bentonitov vsebujejo zeolitni mine-

ral klinoptilolit, ki ga je glede na genetsko podobnost alžirskih in celjskih nahajališč pričakovali tudi v naših bentonitih. Rijavčeva predpostavko so potrdile diferenčno termične (Grimšičar, 1967) in röntgenske raziskave (Jenček in Zajc, 1967).

Vzporedno z raziskavami sestave celjskih bentonitov so potekala tudi dela v smeri pridobivanja uporabnih produktov iz naravnih bentonitov. Medtem ko zgolj s sušenjem in z mletjem na primerno zrnavost pridobimo kvalitetne surovine za nosilce pesticidov (Vizovišek, 1964) in za izdelke farmacevtske industrije (Erjavec, Est, Čarman-Kržan in Valentinčič-Budihna, 1964), je za druge namene potrebno kompleksnejše reševanje naloge.

Za pripravo viskoznih suspenzij in tiksotropnih gelov za uporabo pri globinskem vrtnanju in konsolidaciji tal naravnih natrijskih bentonitov ni potrebno aktivirati, medtem ko moramo zmesne ali kalcijske najprej prevesti v alkalijske s tem da naravni bentonit reagira z »aktivatorjem«, tj. natrijevim karbonatom. Izmenjava Ca^{2+} z Na^{+} ne poteka sicer kvantitativno, produkti »alkalijske aktivacije« pa se v vodnih suspenzijah obnašajo podobno kot suspenzije naravnih natrijskih bentonitov. Tehnika predelave ni težavna, lahko poteka v ustrezni predelovalnici (Držaj, 1964), ali pa s pripravo suspenzije na kraju porabe (Barna, 1967). Odvisno od izbire bentonitnih vzorcev iz okolice Celja smo prišli do produktov, ki so uporabni za navedene namene (Gadjjić, 1964; Umek in Grimšičar, 1964). V take namene so uporabni tudi vzorci bentonita iz 2. sloja v Zaloški gorici (Barna, 1967; Držaj in Gadjjić, 1965), ob souporabi CMC (karboksimetilceluloze) pa se lahko pridobi prvovrstne suspenzije po normah API (Habeković, 1967).

Alkalijsko aktivirani bentoniti so uporabni tudi kot vezivo v sintetičnih livarskih mešanicah. Bentoniti iz širše okolice Celja in iz vpadnika v Zaloški gorici so se pokazali kot srednje kvaliteten bentonitni material za litarstvo (Pelhan, 1964; Trbižan, 1967), seveda ob primerni izbiri surovine.

V drugo skupino predelanih bentonitov spadajo kislinsko aktivirane glino. Aktivacija poteka s solno ali žvepleno kislino, produkti aktivacije pa pridobijo na razvitosti površine. Primerna surovina za predelavo naj bi bili kalcijski bentoniti. Kislinska aktivacija celjskih bentonitov je dala pri večini vzorcev zelo ugodne rezultate (Držaj, 1964) in zelo dobre belilne učinke (Držaj, Zagradnik in Žugelj, 1964). Kot iz širše okolice so tudi aktivirani vzorci iz Zaloške gorice dali pozitivne rezultate pri dekoloraciji. Tudi vzorec iz 2. sloja, kl je sicer v glavnem natrijev bentonit, daje odličen produkt za dekoloracijo lanenega olja (Držaj in Žugelj, 1965). Informativno so doslej z uspehom obdelane tudi možnosti porabe kemično aktiviranih bentonitov kot katalizatorjev ali nosilcev katalizatorjev kemičnih reakcij (Držaj in Kosi, 1965; Držaj, Jernejčič in Lazarini, 1966).

Nahajališče bentonitov Zaloška gorica je s svojo bližnjo okolico eksploatacijsko interesantno. K njegovemu gospodarskemu pomenu lahko pripomore na eni strani bližina Celja, na drugi strani pa bližina drugih nemetalnih nahajališč, npr. tufov in kremenčevega peska.

L I T E R A T U R A

- Barna, J., 1967, Forschungsinstitut für Bergbau, Budapest, dopis Geološkemu zavodu, Ljubljana.
Buzágh, A., Szepcsi, A., 1955, Ueber eine kolloidchemische Methode zur

- Bestimmung des Montmorillonits in Bentoniten. Acta Chim. Hung., Tom 5, Fasc. 3-4, s. 287-298.
- Buzágh, A., Szántó, F., 1961, Die Fraktionierung und sedimentierende Analyse von Bentonitsuspensionen. Anal. Sc. Budapest-Chimica, Tom III, s. 85-106.
- Dériné, M., Esme, A., 1951, La Bentonite. Dunod, Paris.
- Dobovišek, B., Držaj, B., Ferlan, Z., Gomšček, S., 1966, Poročilo o splošnih kemijsko-fizikalnih preiskavah vzorcev iz vpadnika v Zaloški gorici. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Dobovišek, B., Držaj, B., 1966, Poročilo o preiskavi vzorcev iz vrtin v Zaloški gorici za določitev kontinuitete kvalitete v sloju. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Držaj, B., 1962, Bentoniti I. Uvodno poročilo in preiskave vzorcev. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Držaj, B., 1963, Bentoniti I. Uvodno poročilo in preiskave vzorcev-Aneks. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Držaj, B., Grmšičar, A., 1962, Bentoniti II. del, Preiskave reprezentativnih vzorcev. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Držaj, B., 1964, Alkalijska aktivacija bentonitov. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Držaj, B., 1964, Kislińska aktivacija bentonitov. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Držaj, B., Zagradnik, J., Zigel, A., 1964, Betilna sposobnost celjskih bentonitov in aktiviranih bentonitov. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Držaj, B., Gadjić, S., 1965, Poročilo o preiskavi vzorcev bentonitov iz vpadnika v Zaloški gorici. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Držaj, B., Zigel, A., 1965, Poročilo o preiskavah vzorcev iz vpadnika v Zaloški gorici glede na uporabnost za izdelavo kemičnih aktiviranih glin. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Držaj, B., Kosi, V., 1965, Bentoniti kot katalizatorji. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Držaj, B., Jernejčič, J., Lazarini V., 1966, Domači vanadijski katalizator za proizvodnjo sumporne kiseline. Tehnika-Hemija u industriji, 2, s. 323-326, Beograd.
- Erjavec, F., Est, M., Carman-Krzan, M., Valentinčič-Budihna, M., 1964, Bentoniti za farmacevtske svrhe; Farmakološka preiskava bentonita 4/R. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Gadjić, S., 1964, Kompleksna obdelava celjskih bentonitov v izplakovalni in injekcijske namene. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Gadjić, S., 1967, Poročilo o preiskavah vzorcev bentonitov II/j in II/p. Geološki zavod, Ljubljana.
- Grmšičar, A., 1967, Poročilo o diferenčno termični analizi bentonitov. Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij, Ljubljana.
- Habeković, M., 1967, Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava uzoraka bentonita i bentonitnih suspenzija sa nalazišta u okolici Celja. »Geotecnika«, Institut Geoeksport, Zagreb.
- Jahir, S., 1966, Rentgenska analiza uzorka II/D. Institut za kemiju i tehnologiju silikata, Zagreb.
- Jasmund, K., 1955, Die silikatischen Tonminerale. Verlag Chemie, Weinheim.
- Jenček, L. A. Zaje, A., 1967, Poročilo o kvalitativni analizi bentonitov z X-zarki. Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij, Ljubljana.
- Nemecz, E., Varju, G. Y., 1962, Sodium bentonitization clinoptilolite and adularization in the rhyolitic Tuffs of the Szerenes piedmont area. Acta geologica, Tom 6, Budapest.
- Pelhan, C., 1954, Glina kot vezivo v sintetičnih livarskih mešaninah. Rudarsko metalurški zbornik, 3-4, s. 259-274, Ljubljana.
- Pelhan, C., 1956, Bentoniti v Sloveniji. Nova proizvodnja, 3-4, s. 198, Ljubljana.

- Pelhan, C., 1958, Determinazione qualitativa e quantitativa delle argille nelle sabbie da fonderia mediante l'analisi termica differenziale. *La Fonderia Italiana*, 1, s. 188.
- Pelhan, C., 1964, Preiskave bentonitov za livarske namene. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Rihteršič, J., 1958, Bentoniti v celjski kotlini. *Geologija* 4-13, s. 193-196. Ljubljana.
- Rijavec, S., Štern, J., Lukacs, E., Rihteršič, J., 1964, Poročilo o raziskavah na bentonitih v okolici Celja, izvršenih v letih 1961-1962. Geološki zavod, Ljubljana.
- Rozgaj, S., 1958, O nekim standardnim analizama gline. *Kemija u industriji*, 3, s. Nis-Nis, Zagreb.
- Trbižan, M., 1967, Uporabnost bentonitov Zaloška gorica za livarske svrhe. Metalurški inštitut, Ljubljana.
- Umek, S., Grimšič, A., 1964, Uporabnost bentonitov za injekcijske namene. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Vizovšek, T., 1964, Uporabnost bentonitov v proizvodnji sredstev za varstvo rastlin. Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana.
- Weiss, A., 1958, Ueber das Kationenaustauschvermögen der Tonminerale. I. Vergleich der Untersuchungsmethoden. *Zeitschrift für anorg. u. allg. Chemie*, Bd. 297, 3-4, s. 232-256.

O DELOVANJU SLOVENSKEGA GEOLOŠKEGA DRUŠTVA V LETIH 1966 IN 1967

Dušan Novak in Rajko Pavlovce

Poročilo obsega pregled društvenega delovanja od izrednega občnega zbora 23. aprila 1966 do konca leta 1967. V tem času je bilo 11 predavanj, 6 diskusijskih večerov in 12 ekskurzij. 1. aprila 1967 je bil redni občni zbor, na katerem je bil izvoljen naslednji odbor: predsednik dr. Rajko Pavlovce, podpredsednika ing. Marjan Dolenc in prof. dr. ing. Stanko Grafenauer, tajnika dr. Dragica Turnšek in Vida Pohar, blagajnik Franc Drobne, gospodar Majda Prestor, referent za predavanja Dušan Novak, referent za tisk Franc Cimerman, referent za šolstvo prof. Amalija Seliškar, član dr. Mario Pleničar, zastopnik študentov Bojan Ogorelec.

Pregled prireditev

- A. Prvi kolokvij o geologiji zunanjih Dinaridov v Ljubljani od 20. do 25. junija 1966.
- B. Prvo posvetovanje o geologiji Karavank v Črni in Mežici od 18. do 20. maja 1967.
- C. Predavanja
 10. 5. 1966 — K. Grad in V. Ferjančič: Geološke razmere na Škofje-lško polhograjskem ozemlju
 15. 11. 1966 — D. Turnšek: Zgornjejurska hidrozojska favna v Sloveniji
 20. 12. 1966 — M. Kambič in D. Novak: Naše gorske reke
 28. 2. 1967 — Z. Dolinar-Osole: Novi pogledi na razvoj človeka
 14. 3. 1967 — A. Ramovš: Zanimivosti iz načina življenja fosilnih brachiopodov
 1. 4. 1967 — M. Kambič in D. Novak: Krka