

PIOTR WYSZOMIRSKI\*, EWA LEWICKA\*\*

## Bentonity jako uniwersalny surowiec wielu dziedzin przemysłu<sup>1</sup>

### Słowa kluczowe

Surowce zasobne w smektyty, bentonity, zasoby krajowe, bentonity importowane

### Streszczenie

Bentonity wyróżniają się wieloma specyficznymi właściwościami, takimi jak: zdolność wymiany jonowej, podatność na dyspergowanie wodą, doskonałe właściwości sorpcyjne, zdolność pęcznienia oraz tworzenia zawiesin tiksotropowych. Te cechy determinują przydatność technologiczną bentonitów w wielu dziedzinach, m.in. w odlewnictwie, wiertnictwie, budownictwie, rolnictwie czy ceramice. W Polsce kopaliny te były pozyskiwane okresowo: do 1975 r. ze złóż Chmielnik i Trepcza, w latach 1966—1992 w KWK Milowice (później KWK Czerwona Gwardia, a następnie Saturn), w okresie 1962—1987 — ze złoża Chmielnik–Ciecierze oraz w latach 1991—1996 — ze złoża Krzeniów. Obecnie niemal całość podaży bentonitu surowego w Polsce pochodzi z importu.

Dostawy bentonitów do Polski są od wielu lat zdominowane przez Słowację (45—77%). Pochodzą one przede wszystkim z jednego z największych złóż bentonitów w Europie — Jelšovy Potok. W złożu tym eksploatowane są najbardziej cenne, białe bentonity, wyróżniające się niską zawartością tlenków żelaza (2,0—2,8% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Są one importowane do Polski (m.in. przez zakłady ZGM Zębice k. Starachowic i ZCh Siarkopol w Tarnobrzegu) w postaci surowej i poddawane przeróbce mechanicznej oraz aktywacji chemicznej. Innymi ważnymi dostawcami są: Ukraina i Włochy, a ostatnio także Indie. Bentonity głęboko przetworzone pochodzą głównie z Niemiec (produkty Süd Chemie AG) i Wielkiej Brytanii.

\* Dr. hab. inż., prof. AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków.

\*\* Mgr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.

Recenzował dr inż. Krzysztof Galos

<sup>1</sup> Praca została przedstawiona w formie referatu na VI Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Wysoka jakość kaolinów i piasków szklarskich gwarancją rozwoju przemysłu” (Leśna k. Lubania Śl., 1—3.06.2005 r.).

## Wprowadzenie

Określenie *bentonit* zostało po raz pierwszy użyte w 1898 r. w odniesieniu do kredowych łupków ilastych pochodzenia wulkanicznego. Pochodzi ono od nazwy miejscowości Fort Benton w stanie Montana w USA, odległej około 400 mil od pierwszej na świecie, działającej od 1888 r. kopalni bentonitu (zwanego wówczas taylorytem).

Bentonity są skałami ilastymi, powstałymi w wyniku montmorillonizacji szkliwa wulkanicznego, występującego w osadach piroklastycznych, takich jak tufy czy tufity. Zbudowane są przede wszystkim z minerałów grupy smektytu (głównie montmorillonitu), którym towarzyszą resztki materiału piroklastycznego, reprezentowane przez takie minerały jak np. sanidyn, biotyt, kwarc, minerały ciężkie, a także szkliwo wulkaniczne, opal cristobalitowy i zeolity (Bolewski i in. 1991). W takim znaczeniu pojęcie *bentonit* funkcjonuje również w technice. Pokrewne bentonitom są ily bentonitowe i ily montmorillonitowe, różniące się od nich udziałem innych — poza smektytami — minerałów ilastych.

Minerały grupy smektytu to krzemiany warstwowe o budowie pakietowej. Między pakietami występują kationy wymienne, najczęściej  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , a także  $\text{Na}^+$ . Rodzaj dominujących kationów na pozycjach wymiennych determinuje właściwości surowca ilastego, a tym samym kierunek jego wykorzystania. Jest to również — obok zdolności pęcznienia — główne kryterium ogólnego ich podziału na Na-smektyty oraz Ca-smektyty.

Wspólną cechą skał zasobnych w smektyty jest podatność na dyspergowanie wodą, zdolność sorbowania kationów i substancji organicznych, zdolność pęcznienia oraz tworzenia zawiesin tiksotropowych, które przez długi czas nie ulegają sedymentacji. Te właściwości określają przydatność technologiczną bentonitów w wielu różnych dziedzinach, m.in. w odlewnictwie, wiertnictwie, budownictwie, rolnictwie, a także w ceramice.

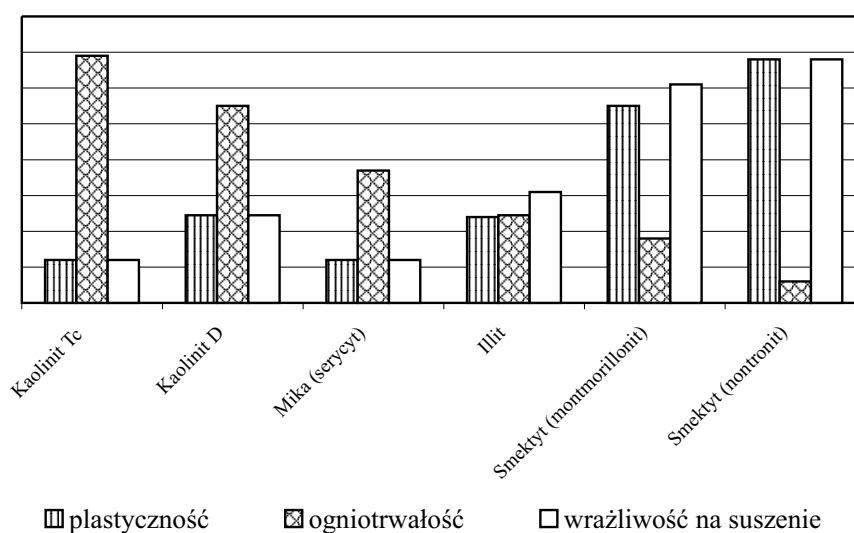
### 1. Zastosowania surowców bentonitowych

Najstarszym znanym kierunkiem wykorzystania kopalni smektytowych było odtłuszczenie wełny (ang. *fulling*, stąd termin *ziemia fulerska*). Do lat siedemdziesiątych ubiegłego stulecia bentonity były stosowane głównie w wiertnictwie jako składnik płuczek, w odlewnictwie do mas formierskich oraz jako dodatek w procesie aglomeracji rud żelaza, a także w mniejszym zakresie — do odbarwiania olejów. W latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX wieku rozwinęły się nowe dziedziny użytkowania tych surowców, takie jak: produkcja ściótek higienicznych dla zwierząt domowych, wytwarzanie materiałów izolacyjnych dla budownictwa inżynieryjnego, a także sorbentów modyfikowanych powierzchniowo lub za pomocą substancji organicznych (Harvey, Murray 1997).

Modyfikowane bentonity stosowane są m.in. jako flokulanty w oczyszczaniu ścieków przemysłowych z części organicznych, olejów i tłuszczów, części stałych lub metali ciężkich, w przemyśle spożywczym, papierniczym, samochodowym, elektronicznym, tekstylnym, w zakładach produkujących farby i lakiery, pokrycia metali oraz w przemyśle garbarskim.

Stosunkowo nowym kierunkiem zastosowania bentonitów aktywowanych jest ich użycie jako składników pasz dla zwierząt hodowlanych w celu sorpcji zanieczyszczeń grzybami. Zarówno bentonity sodowe, jak i wapniowe na coraz większą skalę wykorzystywane są w rolnictwie jako nośniki preparatów owadobójczych. Najniższej jakości gatunki kopalin zasobnych w smektyty są używane do produkcji nawozów organicznych. Nadają się do stosowania na każdym rodzaju gleby oraz do rekultywacji obszarów zniszczonych w wyniku działalności przemysłowej. Wyższe gatunki bentonitów, nie zawierające dodatków chemicznych, są stosowane w produkcji ściółki dla zwierząt domowych. Charakteryzują się doskonałym wiązaniem zapachów, znakomicie się zbrylają i są całkowicie biodegradowalne.

Szczególnie poszukiwaną odmianą jest naturalny biały bentonit o wysokiej czystości chemicznej i niskiej zawartości żelaza, którego podwyższony zazwyczaj udział jest typowy dla minerałów smektytowych. Decyduje to o jego wykorzystaniu w produkcji detergentów, wyrobów ceramicznych, papieru, wina, a także farmaceutyków, kosmetyków i innych, gdzie istotną rolę odgrywa barwa produktów. W ceramice obecność nawet niewielkiej ilości smektytu w znaczący sposób wpływa na poprawę plastyczności mas ceramicznych (rys. 1), a także powoduje obniżenie temperatury mięknięcia i ułatwia spiekanie. Zastosowanie białego bentonitu pozwala uniknąć niepożądanego zabarwienia czerepu ceramicznego po wypaleniu, zwłaszcza w wyrobach ceramiki szlachetnej. Może być on wprowadzany jako odrębny składnik, bądź np. z kaolinem — zwłaszcza w procesie jego szlamowania. Bentonity stosowane są również jako składnik szkliw ceramicznych (Stentiford 2004).



Rys. 1. Porównanie plastyczności, ogniotrwałości i wrażliwości na suszenie wybranych minerałów ilastych (Kuch 1989)

Fig. 1. Comparison of plasticity, refractoriness, and drying sensitivity of some clay minerals (Kuch 1989)

Do najbardziej zaawansowanych pod względem technologicznym metod otrzymywania nowych gatunków bentonitów modyfikowanych należą technologie wytwarzania tzw. organobentonitów o właściwościach hydrofobowych, a także smektytów podpieranych (ang. *pillared smectites*) oraz nanokompozytów (Kłapyta 1991, Murray 2000). Organobentonity, otrzymywane przez wprowadzenie na pozycje wymienne w Na-smektycie cząsteczek organicznych o ładunku dodatnim, znajdują zastosowanie m.in. jako składnik zagęszczający do farb i płuczek wiertniczych oraz jako środek żelujący w przemyśle kosmetycznym czy farmaceutycznym. Smektyty podpierane wykazują selektywne właściwości katalityczne i sorpcyjne w odniesieniu do związków organicznych, np. toksycznych jonów i związków chemicznych. Są to produkty o dużej stabilności termicznej i zwiększonej porowatości, otrzymywane przez zastąpienie kationów wymiennych oligokationami hydroksy-metalicznymi (Bahranowski 2000). Nanokompozyty powstają w wyniku rozbicia agregatów montmorillonitu sodowego na pojedyncze pakiety, które są poddawane modyfikacji za pomocą cząsteczek organicznych, a następnie oddziaływaniu polimerów. Otrzymane produkty o podwyższonej wytrzymałości mechanicznej i odporności termicznej (Harris 2003) wykorzystywane są m.in. w produkcji plastikowych elementów konstrukcyjnych nadwozi dla przemysłu samochodowego oraz do wytwarzania folii i opakowań z tworzyw sztucznych dla przemysłu spożywczego.

## 2. Struktura użytkowania bentonitu w Polsce

Szerokie spektrum stosowania surowców bentonitowych i im pokrewnych, zwłaszcza w kierunkach związanych z ochroną środowiska, a także w odlewnictwie, wiertnictwie, ceramice i innych, sprzyja rozwojowi ich popytu i podaży w Polsce.

Największe ilości bentonitów zużywa w naszym kraju odlewnictwo (gdzie są stosowane jako spoiwo ziaren kwarcu w masach formierskich i rdzeniowych), którego zapotrzebowanie ocenia się na około 20—30 tys. t/r. Dynamicznie rośnie popyt na te surowce w produkcji materiałów hydroizolacyjnych (m.in. w budownictwie ziemnym, do uszczelniania podłoża wysypisk odpadów i obwałowań cieków wodnych), choć trzeba zaznaczyć, że nie są to ilości duże. Znaczną i rosnącą konsumpcję wykazują producenci podsypki dla zwierząt domowych (łącznie podaż tego asortymentu, zarówno rodzimego, jak i obcego pochodzenia, ocenia się na kilka tys. t/r). Udział wiertnictwa w strukturze użytkowania bentonitów jest zmienny i zależy od skali prowadzonych prac wiertniczych, mimo wzrostu znaczenia horyzontalnych przewiertów kierunkowych i robót mikrotunelowych. Wynika to przede wszystkim z wysokich kosztów wierceń głębokich w Polsce. Niekiedy jako składnik płuczek wiertniczych wykorzystuje się surową kopalinę (jak np. ily smektytowe występujące jako kopalina towarzysząca w złożu węgla brunatnego KWB Bełchatów).

Wybitne zdolności odbarwiania roztworów i usuwania drobnych cząstek z olejów to podstawowa cecha surowców bentonitowych oferowanych w postaci ziem odbarwiających. Ważnym konsumentem tych produktów, dostarczanych obecnie m.in. przez ZCh Siarkopol

Tarnobrzeg, jest przemysł tłuszczowy (około 50% sprzedaży), mniejsze ilości są zużywane w przemyśle petrochemicznym (10—20%) i innych (Bilans gospodarki... 2004). Zdolność sorpcyjna bentonitu jest wykorzystywana również w przemyśle spożywczym — browarnictwie, winiarstwie i cukrownictwie, gdzie jest stosowany jako środek filtrujący do klarowania, a także w przemyśle papierniczym (absorbent substancji barwiących) oraz w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym (środek żelujący).

Najwyższa wśród minerałów ilastych plastyczność i wrażliwość na suszenie minerałów smektytowych jest wykorzystywana w ceramice, gdzie surowce bogate w te minerały pełnią rolę plastyfikatorów mas ceramicznych (rys. 1). Bentonit stosowany jest również przez największego krajowego producenta surowców kaolinowych KSM Surmin-Kaolin jako składnik modyfikujący właściwości niektórych gatunków ceramicznych kaolinu szlamowanego. Jego niewielki dodatek (2—3%) powoduje wyraźną poprawę wytrzymałości na zginanie, co jest konsekwencją zwiększenia plastyczności produktu (tab. 1).

TABELA 1

Parametry wybranych gatunków kaolinu produkowanych w KSM Surmin-Kaolin

TABLE 1

Parameters of some kaolin grades produced by KSM Surmin-Kaolin

Parametr		Kaoliny ceramiczne			
		Jednostka	KOC <sup>1</sup>	FKW <sup>2</sup>	Porcelanet <sup>3</sup>
Skład mineralny:	kaolinit	%	80	77	77
	illit	%	9	9	8
	montmorillonit	%	—	3	2
	kwarc	%	10	10	12
	inne	%	1	1	1
Wytrzymałość mechaniczna na zginanie		MPa	0,7	3	3
110°C	skurczliwość suszenia	%	2,5	3,5	3
1350°C	skurczliwość całkowita	%	13	13	13,8
	skurczliwość wypalania	%	10,1	12	9,6
	nasiąkliwość	%	10,2	9	8,4
	barwa po wypaleniu	%	80	80	83
Właściwości reologiczne (roztwór szkła wodnego o gęstości 1600g/dm <sup>3</sup> )	czas wypływu (wiskozymetr Leymana)	sek.	14	18	16
	dodatek upłynniacza	%	0,12	0,25	0,25
	grubość czerepu /4 min.	mm	1,7	1	1
	grubość czerepu /30 min.	mm	4,5	2,5	3

<sup>1</sup> Gatunek ceramiczny otrzymywany przez wzbogacanie kopaliny ze złoża Maria III.

<sup>2</sup> Gatunek ceramiczny otrzymywany przez wzbogacanie kopaliny ze złoża Maria III, modyfikowany bentonitem i wybielany.

<sup>3</sup> Gatunek ceramiczny otrzymywany przez wzbogacanie materiału ze złoża Osiecznica, modyfikowany bentonitem i wybielany.

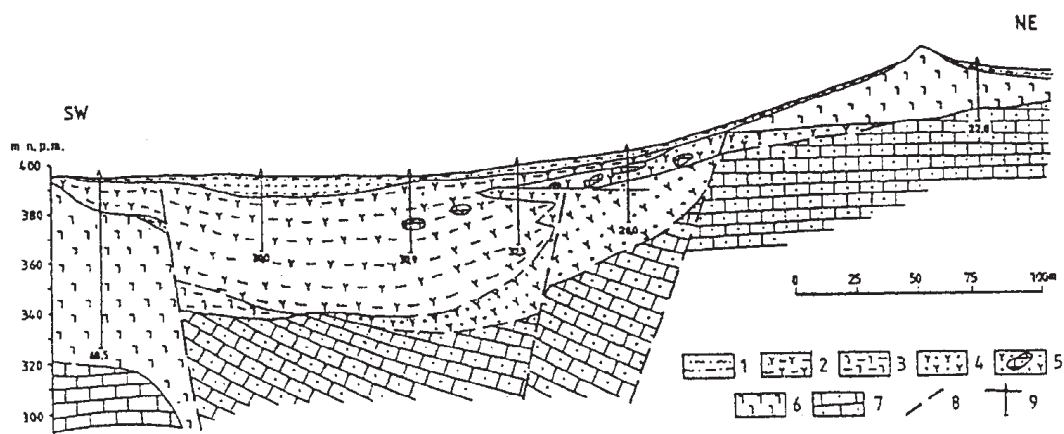
Źródło: Katalog produktów KSM Surmin-Kaolin

### 3. Podaż surowców bentonitowych w Polsce

#### 3.1. Krajowa produkcja surowców bentonitowych

W Polsce właściwych bentonitów, tj. zawierających minimum 75% smektytu, jest niewiele, częstsze są natomiast ropy bentonitowe i montmorillonitowe (50—75% smektytu) o stosunkowo dużym udziale minerałów nieilastych. Występują one głównie w południowej części Polski: Górnośląskim Zagłębiu Węglowym, Zapadlisku Przedkarpackim, Karpatach, na Dolnym Śląsku i na Kielecczyźnie, a także na obszarach występowania ropy serii poznańskiej.

Kopaliny te były pozyskiwane okresowo: do 1975 r. ze złóż Chmielnik i Trepcza, w latach 1966—1992 w KWK Milowice w Sosnowcu (później KWK Czerwona Gwardia, a następnie KWK Saturn), w okresie 1962—1987 — ze złoża Chmielnik—Ciecierze oraz w latach 1991—1996 — ze złoża Krzeniów. Łączna krajowa produkcja górnicza do końca lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia zmieniła się w przedziale 70—120 tys. t/r (Bilans zasobów...). Początek lat dziewięćdziesiątych przyniósł szybki spadek, a następnie całkowity zanik wydobycia. Wiązało się to m.in. z restrukturyzacją polskiego górnictwa węgla kamiennego i likwidacją niektórych kopalń (m.in. KWK Saturn), a także z niską jakością produktów otrzymywanych z krajowych kopalni smektytowych (złoża Chmielnik—Ciecierze). Z kolei złoża Krzeniów jest rozwinięte na bazaltach, stanowiąc produkt ich wietrzenia chemicznego (rys. 2; Dyjor i in. 1991). Zwiertzelina bazaltowa z Krzeniowa zawiera Ca,Mg-smektyty, o czym świadczą m.in. wyniki analizy rentgenograficznej, a zwłaszcza



Rys. 2. Przekrój geologiczny przez złoża zwiertzeliny bentonitowej Krzeniów (Dyjor i in. 1991)

- 1 — czwartorzędowe gliny i grzyzy stokowe, 2 — zwiertzelina tufu, 3 — zwiertzelina bazaltu,  
4 — zwiertzelina tufitów, 5 — brekcje gruzowo-tufitowe z blokami piaskowców triasowych, 6 — bazalt,  
7 — piaskowce i mułowce triasowe, 8 — przypuszczalne uskoki, 9 — otwory wiertnicze

Fig. 2. Geological cross-section of bentonite weathering crust of the Krzeniów deposit (Dyjor et al. 1991)

wartość pierwszego niskokątowego refleksu, wynosząca 15 Å. Mankamentem zwietrzliny z tego złoża jest jednak jej ciemna, szarobrazowa barwa, która wyklucza wykorzystanie w niektórych działach przemysłu (np. w ceramice szlachetnej). Obecnie niemal całość produkcji surowców bentonitowych w Polsce bazuje na dostawach surowych bentonitów z zagranicy. W ostatnich kilku latach utrzymywała się ona w przedziale 25—30 tys. t/r. (Bilans gospodarki surowcami... 2004).

Największym i najstarszym krajowym dostawcą różnych gatunków bentonitu (ostatnio rzędu 20 tys. t/r.) są Zakłady Górniczo-Metalowe Zębiec S.A. koło Starachowic. Od 1993 r. przetwarzają one kopaliny importowane, sprowadzane głównie ze Słowacji. Od 1.02.2002 r. przedsiębiorstwo to jest posiadaczem 40% udziałów słowackiego producenta bentonitów — KBS Kremnica, eksploatującego jedno z największych złóż w Europie — Jelšovy Potok. Kopalina ta jest przetwarzana stosownie do wymagań użytkowników, głównie na drodze przeróbki mechanicznej (rozdrabnianie, suszenie i mielenie do wymaganej granulacji) oraz aktywacji chemicznej (kwasowej i sodowej). Oferowane są przede wszystkim gatunki dla odlewnictwa oraz wiertnictwa, a także dla budownictwa, produkcji materiałów hydroizolacyjnych, przemysłu spożywczego, farmaceutycznego, do produkcji pasz zwierzęcych oraz w postaci preparatu granulowanego na podsypki higieniczne dla kotów. Niewielkie ilości bentonitu ze złoża Jelšovy Potok są również okresowo stosowane w KSM Surmin-Kaolin jako składnik niektórych gatunków kaolinu szlamowanego.

Bentonit pozyskiwany w latach 1991—1996 oraz sporadycznie w 2000 i 2003 r. przez Przedsiębiorstwo Górniczo-Produkcyjne Bazalt w Wilkowie ze złoża Krzeniów na Dolnym Śląsku, był sprzedawany na rynku krajowym w postaci surowej, głównie do produkcji mas formierskich i rekultywacji gleb. Mimo stwierdzonej przydatności tej kopaliny również w ochronie środowiska (produkcja sorbentowozów, izolacji i rekultywacji składowisk odpadów) oraz do produkcji koagulantów i ziem odbarwiających, nie znalazła ona zastosowania w tych dziedzinach. Problemy ze zbytem surowca stosunkowo niskiej jakości spowodowały wstrzymanie produkcji.

Inni ważni producenci surowców bentonitowych, obecnie działający na krajowym rynku to: Certech w Lisiej Górze koło Tarnowa (wytwórca podsypek bentonitowych dla zwierząt domowych), Hekobentonity Sp. z o.o. w Korzeniowie koło Dębicy wytwarzający bentonity dla wiertnictwa, odlewnictwa i budownictwa ziemnego (dawny Zakład Produkcji Materiałów Odlewniczych, później Kerkobent), Celpap Sp. z o.o. w Wieliczce, CETCO Poland w Szczytnie (bentonity dla wiertnictwa oraz maty bentonitowe i materiały hydroizolacyjne), oraz Süd-Chemie Polska w Gdańsku — spółka partnerska niemieckiego koncernu chemicznego Süd-Chemie AG i łódzkiej firmy Ferro-Term, od 2000 r. oferująca mieszanki zawierające aktywowany bentonit sodowy dla przemysłu odlewniczego (wytwarzane na bazie surowców sprowadzanych głównie z Sardynii). Kopaliny bentonitowe (pochodzące w większości ze Słowacji) wykorzystywane są również w produkcji ziem odbarwiających. Jedyne ich krajowym wytwórcą są obecnie Zakłady Chemiczne „Siarkopol” Tarnobrzeg Sp. z o.o., wydzielone ze struktury Kopalń i Zakładów Przetwórczych Siarki „Siarkopol” w Tarnobrzegu we wrześniu 2001 r. Oferowane w dwóch odmianach ziemie odbarwiające są

w ponad 80% sprzedawane na rynku krajowym. Przez z górą dwie dekady krajowa produkcja tych surowców utrzymywała się w przedziale 4—6 tys. t/r., nie wykazując tendencji rozwojowych, głównie z powodu ograniczonych zdolności produkcyjnych, a w ostatnim okresie także konkurencji dostawców zagranicznych.

### 3.2. Surowce bentonitowe z importu

Krajowa podaż surowców bentonitowych od wielu lat uzupełniana jest importem zarówno lepszych gatunków bentonitów odlewniczych i wiertniczych, jak również ziem odbarwiających i bentonitu surowego. Wielkość tych dostaw systematycznie się zwiększała, osiągając w 2003 r. poziom 94 tys. t (tab. 2). Ocena udziału bentonitów surowych i wzbogaconych jest utrudniona, bowiem w statystykach obrotów międzynarodowych wszystkie gatunki ujmowane są łącznie. Dostawy bentonitów do Polski są od dawna zdominowane przez Słowację (45—77% importu). Należy przypuszczać, że w większości stanowią je bentonity surowe (głównie ze złoża Jelšovy Potok), sprowadzane przez ZGM Zębiec i ZCh Siarkopol. Potwierdza to analiza wartości jednostkowych importu z tego kierunku w ostatnich kilku latach (tab. 3). Wartości te dla bentonitów surowych, importowanych ostatnio w rosnących ilościach również z Ukrainy i oferowanych na krajowym rynku przez PUH Euro-Pols z Gliwic, są znacznie niższe niż w przypadku bentonitów wyżej przetworzonych, dostarczanych do Polski zwłaszcza z Niemiec (produkty Süd-Chemie AG) i Wielkiej

TABELA 2

Ważniejsze kierunki importu bentonitów i ziem odbarwiających do Polski [tys. t]

TABLE 2

Imports of bentonites and bleaching clays to Poland from some countries [‘000 t]

Rok	1999	2000	2001	2002	2003
Bentonit <sup>1</sup>	60,3	61,7	65,4	68,0	94,2
Indie	0,4	3,0	—	4,3	17,1
Niemcy	7,9	4,1	2,6	4,1	1,3
Słowacja	46,9	43,7	49,0	39,7	42,0
Ukraina	0,4	0,4	1,8	5,2	15,1
Wielka Brytania	0,8	2,1	2,5	3,7	4,3
Włochy	1,2	1,8	5,4	6,0	9,1
Ziemia odbarwiająca	1,2	0,9	0,9	1,4	1,3
Malezja	—	—	0,3	0,8	0,8
Niemcy	1,0	0,7	0,5	0,5	0,5

<sup>1</sup> Surowy, odlewniczy i wiertniczy.

Źródło: GUS



TABELA 3

Wartości jednostkowe importu bentonitów do Polski z wybranych krajów [USD/t]

TABLE 3

Unit values of bentonite imports to Poland from some countries [USD/t]

Kraj/rok	1999	2000	2001	2002	2003
Słowacja	29	28	29	36	44
Ukraina	13	35	35	39	29
Włochy	67	62	63	63	78
Indie	135	127	—	112	73
Niemcy	161	181	211	215	264
Wielka Brytania	727	422	406	357	337

Źródło: GUS

Brytanii. W ostatnim okresie nastąpił wyraźny rozwój dostaw nieco droższych bentonitów z Włoch (dla Süd-Chemie Polska), a także Indii (przypuszczalnie bentonity surowe o wysokiej zdolności pęcznienia, głównie sodowe — naturalne bądź aktywowane, przetwarzane przez producentów podsypek dla kotów). W niewielkich ilościach sprowadzane są również ziemie odbarwiające, głównie z Niemiec (produkty Tonsil/Süd-Chemie), a ostatnio także z Malezji.

### 3.3. Złóża bentonitów na Słowacji jako główne źródło bentonitów surowych w Polsce

Wśród surowców bentonitowych sprowadzanych do Polski dominują bentonity słowackie. Powstanie ich złóż jest związane z dużą aktywnością wulkaniczną, która miała miejsce w trzeciorzędzie (neogen). Większość bentonitów powstała w wyniku wietrzenia chemicznego materiału wulkanicznego o chemizmie odpowiadającym ryolitom i ryodacytom, rzadziej — andezytom i bazaltom, w środowisku wodnym (Kužvart 1984; Kozač i in. 2000). Z wielu udokumentowanych na obszarze Słowacji złóż kopalin smektytowych aktualnie eksploatowanych jest pięć (rys. 3). Są to złoża typu ryolitowego lub ryodacytowego: Jelšovy Potok (użytkowane od 1972 r. przez KBS Kremnica), Brezina–Kuzmice i Lastovce (eksploatowane okresowo od 1963 r. przez firmę KERKO z Koszyc), Lieskovec (zagospodarowane w 2000 r. przez EnviGeo z Bańskiej Bystrzycy) oraz Kopernica II (eksploatowane od 2003 r. przez firmę KOPERKOMIN).

Rozpoznane na Słowacji złoża kopalin bentonitowych innych typów genetycznych (zwietrzliny andezytowe lub bazaltowe), jak np. złożo Hrochož, mają mniejsze znaczenie gospodarcze ze względu na generalnie gorsze parametry (głównie ciemną barwę — wysoki udział tlenków barwiących), stanowiąc potencjalną bazę zasobową.



Rys. 3. Złóża bentonitów na Słowacji (Slovak Minerals Yearbook 2003)

● eksploatowane (exploited); ○ nieeksploatowane (non-exploited)

- 1 — Stará Kremnička (4 złoża), 2 — Lastovce, 3 — Brezina — Kuzmice (2 złoża), 4 — Lieskovec, 5 — Očová, 6 — Bartošova Lehôtka (2 złoża), 7 — Hliník nad Hronom, 8 — Hrochož, 9 — Fintice, 10 — Kopernica (2 złoża), 11 — Veľaty, 12 — Stanča, 13 — Nižný Žipov, 14 — Kapušany, 15 — Lutíla

Fig. 3. Slovak bentonite deposits (Slovak Minerals Yearbook 2003)

Relatywnie najwyższą czystością odznacza się kopalina ze złoża Jelšovy Potok, uznawanego równocześnie za jedno z najcenniejszych złóż bentonitu w Europie Środkowej. Kopalina w stanie surowym w najlepszej partii złoża zawiera 50—85% minerałów grupy smektytu (głównie Ca-montmorillonit), a ponadto minerały grupy  $\text{SiO}_2$  (kwarc, także cristobalit) oraz akcesorycznie skałen, biotyt, baryt i goethyt (Kraus, Kužvart 1987).

Bentonit z tego złoża stanowi jeden z produktów intensywnego wietrzenia chemicznego tufów ryolitowych, powstałych w rezultacie trzeciorzędowej aktywności wulkanicznej w środkowej Słowacji. Złoże jest usytuowane w SW obrzeżeniu pogórza Kremnickiego. W południowej części tego obszaru występuje monomineralny bentonit zawierający niemal wyłącznie Ca-montmorillonit bez domieszki cristobalitu (rys. 4). W innych jego fragmentach występują ily bentonitowe ze znacznym udziałem kaolinitu (30—50%), cristobalitu (15—20%), a także skały zeolitowe (klinoptilolitowo-mordenitowe) z domieszką smektytu, kaolinitu i cristobalitu (Kraus, Šucha 1996). Zawartość zeolitów mieści się w przedziale 5—45%.

W złożu Jelšovy Potok obserwuje się strefowość w przekroju pionowym (rys. 5). W górnej jego części występuje montmorillonit pozbawiony innych domieszek mineralnych. W niższej zalegających warstwach temu minerałowi towarzyszą: kaolinit i cristobalit.

TABELA 4

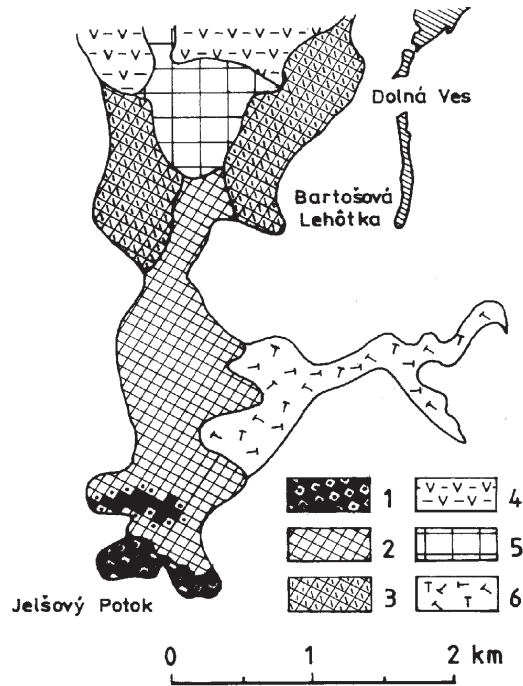
Charakterystyka kopaliny bentonitowej ze złoża Jelšovy Potok (Kraus, Šucha 1996)

TABLE 4

Characteristics of bentonite from the Jelšovy Potok deposit (Kraus, Šucha 1996)

Parametr	Wielkość
Skład chemiczny [%]:	
SiO <sub>2</sub> całk.	57,0—61,0
SiO <sub>2</sub> wolna (cristobalit)	6,8—8,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,8—20,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0—2,8
FeO	0,1—0,5
TiO <sub>2</sub>	0,15—0,20
CaO	1,96—2,54
MgO	3,0—4,0
K <sub>2</sub> O	0,10—0,75
Na <sub>2</sub> O	0,3—0,45
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09—0,10
Wilgotność [%]	maks. 33
Gęstość nasypowa [g/cm <sup>3</sup> ]	1,73
Wskaźnik plastyczności [%]	73,6
Pojemność wymiany kationów [mmol/100 g]	80,0
Zdolność wymiany jonowej CEC [mol/kg]	0,414
Kationy wymienne [mol/kg]:	
Ca <sup>2+</sup>	0,38—0,49
Mg <sup>2+</sup>	0,16—0,21
K <sup>+</sup>	0,018—0,032
Na <sup>+</sup>	0,004—0,012
Zawartość Ca-montmorillonitu [%]	maks. 75—85

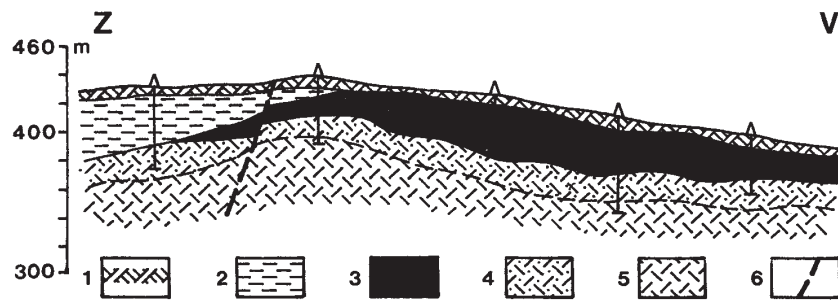
Według nowszych badań (Kraus, Šucha 1996) w dolnej części profilu obok tych minerałów w znaczącej ilości występują zeolity, a zwłaszcza klinoptilolit (rys. 6). Charakter skały macierzystej bentonitów — którymi były tufy ryolitowe — korzystnie wpływa na właściwości tej kopaliny, co jest m.in. widoczne w niskiej zawartości tlenków żelaza (tab. 4). Powoduje to, że bentonity z Jelšovego Potoku reprezentują najbardziej cenioną w przemyśle — zwłaszcza ceramicznym — białą ich odmianę.



Rys. 4. Skład mineralny produktów wietrzenia tufów ryolitycznych z SW obrzeżenia pogórza Kremnickiego (Słowacja) (Kraus, Šucha 1996)

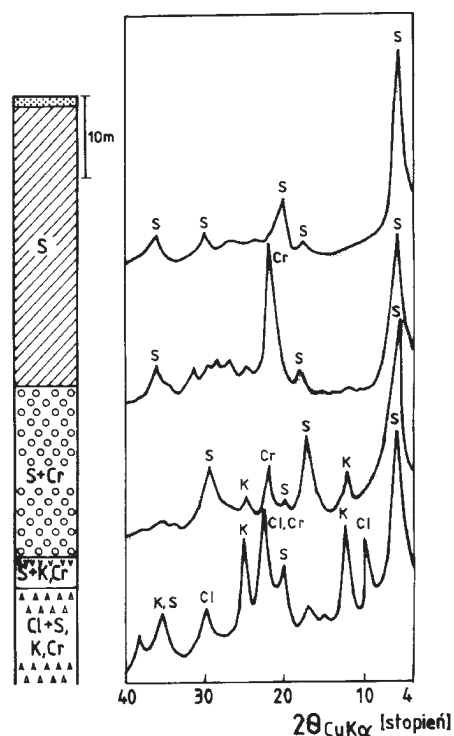
- 1 — smektyt, 2 — smektyt z kaolinitem i cristobalitem, 3 — kaolinit ze smektytem i cristobalitem, 4 — kaolinit z cristobalitem, 5 — minerał mieszanopakietowy illit/smektyt z kaolinitem, 6 — zeolity (mordenit i klinoptilolit) z kaolinitem, smektytem i cristobalitem

Fig. 4. Mineral composition of rhyolitic tuffs weathering products from SW margin of the Kremnické vrchy Mts. (Slovakia) (Kraus, Šucha 1996)



Rys. 5. Przekrój przez złożę bentonitu Jelšový Potok I (Slávik 1971, *fide* Kužvart 1984)  
1 — gliny nadkładowe (skała płonna), 2 — limnokwarcyty, 3 — bentonity, 4 — zmortmorionizowane tufy ryolityczne, 5 — tufy ryolityczne, 6 — uskoki

Fig. 5. Geological cross-section of the Jelšový Potok I deposit (Slávik 1971, *fide* Kužvart 1984)



Rys. 6. Zmienność składu mineralnego w profilu pionowym złoża Jelšový Potok (Słowacja) określona na podstawie badań rentgenograficznych (Kraus, Šucha 1996)  
S — smektyt, Cr — cristobalit, K — kaolinit, Cl — klinoptilolit

Fig. 6. Variability of the mineral composition in vertical section of the Jelšový Potok deposit (Slovakia) determined on the basis of X-ray studies (Kraus, Šucha 1996)

Również bentonit ze złoża Kuzmice, mimo stosunkowo niskiej zawartości montmorillonitu (45%), charakteryzuje się doskonałymi właściwościami uplastyczniającymi oraz niewielkim udziałem tlenków barwiących i w związku z tym białym lub szaro-białym zabarwieniem, co czyni go przydatnym w przemyśle ceramicznym (nawet do produkcji wysokiej białości wyrobów porcelanowych), spożywczym i farmaceutycznym. Kopalina z pobliskiego złoża Lastovce (55—72% montmorillonitu), podobnie jak ze złoża Lieskovec (28—55% Ca-Mg montmorillonitu), znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach, zwłaszcza w wiertnictwie (w prowadzeniu głębokich wierceń), rolnictwie, przemyśle farmaceutycznym, odlewnictwie, hutnictwie żelaza, budownictwie ziemnym, i in. (Kožač i in. 2000). Wyjątkiem jest złożo Lieskovec, którego kopalina charakteryzuje się wysoką zawartością tlenków żelaza, dochodzącą nawet do 8,5% w bentonicie nieaktywowanym.

### Podsumowanie

Z uwagi na zaniechanie krajowego wydobycia, kopaliny i surowce bentonitowe stanowią przedmiot importu. Głównym ich dostawcą jest od wielu lat Słowacja (45—77%). Pochodzą one przede wszystkim z jednego z największych złóż bentonitów w Europie, tj. ze złoża Jelšovský Potok. W złożu tym eksploatowane są najbardziej cenione, białe bentonity, wyróżniające się stosunkowo niską zawartością tlenków żelaza (2,0—2,8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Obok podstawowego minerału ilastego — jakim jest Ca-montmorillonit — w kopalinie tej występują głównie minerały grupy  $\text{SiO}_2$  (kwarc, także cristobalit). Bentonity ze złoża Jelšovský Potok są importowane do Polski w postaci surowej i poddawane przeróbce mechanicznej oraz aktywacji chemicznej. Jednym z kierunków ich zastosowania jest wykorzystanie w procesie produkcji kaolinów szlamowanych jako dodatek uplastyczniający niektóre gatunki produktów finalnych.

Praca została wykonana w 2005 roku w ramach działalności statutowej Katedry Technologii Ceramiki WIMiC Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (umowa nr 11.11.160.112) i Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

### LITERATURA

- B a h r a n o w s k i K., 2000 — Podpierane montmorillonity dotowane jonami metali przejściowych: otrzymanie, właściwości fizykochemiczne, przykłady zastosowań w katalizie (praca habilitacyjna). AGH Kraków.
- Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata 1999—2003, 2004. Praca zbiorowa pod redakcją R. Ney, T. Smakowskiego. Wyd. Pracownia Polityki Surowcowej IGSMiE PAN, Kraków.
- Bilans zasobów i wód podziemnych w Polsce. Praca pod redakcją S. Przeniosły. Roczniki 1960—2004. CUG, od 1988 r. PIG, Warszawa.
- Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1991 — Surowce ceramiczne. Wyd. Geol. Warszawa.
- Dygor S., Kościółko H., Sikora W. S., 1991 — Zwietrzliny bazaltowe Dolnego Śląska. Sytuacja geologiczna i charakterystyka mineralogiczna. W: Sorbenty mineralne Polski (pod redakcją W. Żabińskiego). Wyd. AGH Kraków.
- Harris P., 2003 — It's a small world. Nanominerals' growing influence. *Industry Minerals*, October 2003, 60—63.
- Harvey C.C., Murray H.H., 1997 — Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization. *Applied Clay Science* 11, 285—310. Elsevier Science.
- Kłapyta Z., 1991 — Własności powierzchniowe sorbentów mineralnych. W: Sorbenty mineralne Polski (pod redakcją W. Żabińskiego). Wyd. AGH Kraków.
- Kozač J., Tuček L., Zuberac J., 2000 — Nové technologicko-ekonomické hodnotenie a trendy vo využívaní nerudných nerastných surovín. *Mat. Konf. Aktuálne Problémy Baníctva a Geológie. Demänovská Dolina, Slovak Republic*.
- Kraus I., Kužvart M., 1987 — Ložiska nerud (Deposits of non-metallic raw materials). Naklad SNTL, Praha. Naklad Techn. Lit. Alfa, Bratislava.
- Kraus I., Šucha V., 1996 — Field trip guide-book. 14th Conference on Clay Mineralogy and Petrology. Banská Štiavnica, Slovakia.
- Kuch P., 1989 — New technology = new raw materials? *CFI/Ber. DKG* 66, H. 5/6.
- Kužvart M., 1984 — Ložiska nerudných surovín. *Academia/Praha*. 262—264.

- Slovak Minerals Yearbook 2003. Geological Survey of Slovak Republic. Ed. P. Balaž & M. Tréger. Spišská Nova Ves — Bratislava.
- Murray H.H., 2000 — Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science* 17, 207—221. Elsevier Science.
- Stentford M., 2004 — Polished performers. Minerals in frits and glazes. *Industrial Minerals* March 2004.
- Strongy internetowe: [www.bentonite.sk](http://www.bentonite.sk), [www.kb-s.sk](http://www.kb-s.sk), [www.euro-pols.gliwice.pl](http://www.euro-pols.gliwice.pl)

PIOTR WYSZOMIRSKI, EWA LEWICKA

#### BENTONITE AS A VERSATILE INDUSTRIAL MINERAL FOR DIFFERENT MARKETS

##### Key words

Smectite-rich industrial minerals, bentonites, domestic resources, imported bentonites

##### Abstract

Bentonites are characterised by many specific properties, e.g.: high ion exchange capacity, compliance to water dispersion, excellent sorption properties, strong swelling in polar liquids, and high tixotropy. These properties determine the mineral commercial applications in a wide range of markets, including: foundry, drilling, civil engineering, agriculture, ceramics etc. In Poland bentonites were mined temporarily: up to 1975 — from the Chmielnik and the Trepca deposits, in the years 1966—1992 — in Hard Coal Mine Milowice (later called Czerwona Gwardia, and finally — Saturn), 1962—1987 — from the Chmielnik–Ciecierz deposit, and 1991—1996 — from the Krzeniów deposit. At present, almost all the raw bentonite supply in Poland originates from abroad. For many years these deliveries have been dominated by the Slovak Republic (45—77%). The raw material has come primarily from one of the largest deposit of bentonite in Europe — Jelšovy Potok. The deposit is mined for the most priced white bentonite, which is characterised by low content of iron oxide (2,0—2,8% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Raw bentonite is imported to Poland, primarily by the ZGM Zębiec near Starachowice and ZCh Siarkopol of Tarnobrzeg, and domestically processed mechanically and by chemical activation. Other important suppliers are Ukraine and Italy, most recently joined by India. High-grade bentonites are mainly purchased from Germany (products of the Süd Chemie AG) and from the United Kingdom.