

Ryszard WYRWICKI

## Skład mineralny a własności surowcowe pstrych iłóv poznańskich

### WSTĘP

Autor artykułu terminem iły pstre określa te spośród wielobarwnych osadów ilastych serii poznańskiej, które zawierają hematyt skupiony w grudkach o różnej wielkości. Obecność tego minerału powoduje, że po rozrztarciu iłu (np. koparką) tworzą się na jego powierzchni czerwone i wiśniowe plamy, rozmieszczone nieregularnie na oliwkowym tle.

Udział iłóv pstrych w całej serii poznańskiej nie jest duży i wynosi około 10% (R. Wyrwicki, 1974). W poziomie środkowym serii występują one bardzo rzadko, najczęściej w warstwie o miąższości do 1 m kończącej cykl sedymentacyjny. W poziomie górnym serii poznańskiej — iłóv płomienistych — są one natomiast osadem dominującym. Występują tu w kilku cyklach sedymentacyjnych o miąższościach od kilkudziesięciu centymetrów do kilku metrów. Cykle te rozpoczynają się mułkami, mułkami piaszczystymi lub nawet piaskami a kończą się iłami. Utwory te wykazują zróżnicowanie w składzie granulometrycznym i zawartości minerałóv ilastych.

Wykonano badania 13 próbek pobranych z różnych części poszczególnych cykli sedymentacyjnych i z różnych miejscowości. Badania miały na celu określenie: własności tworzyw ceramicznych wypalonych z różnych odmian litologicznych (od mułków piaszczystych poczynając a na bardzo tłustych iłach kończąc), toku przemian tych własności wraz ze wzrostem temperatury wypalania, zależności własności tworzyw i toku ich przemian od składu mineralnego, a w końcowym efekcie ustalenie prognoz surowcowych iłóv pstrych.

Szczególną uwagę zwrócono przy tym na możliwość otrzymywania tworzywa ceramicznego o czerepie spieczonym, a więc wyrobóv klinkierowych i kamionkowych.

### METODY BADAŃ

Prace laboratoryjne, poprzedzone licznymi obserwacjami terenowymi, obejmowały analizę składu mineralnego pstrych osadóv ilastych oraz badania ceramiczne.

W celu określenia składu mineralnego omawianych utworóv wyko-

nano analizę granulometryczną, termiczną analizę różnicową próbek skał i wydzielonych z nich poszczególnych frakcji, analizę chemiczną próbek skał i ich frakcji ilowej oraz analizę rentgenostrukturalną tejże frakcji.

Opis metodyki badań mineralogicznych oraz ich wyniki — poza składem granulometrycznym — opublikowano w artykule A. Wiewióry i R. Wyrwickiego (1974).

Tok badań ceramicznych był następujący. Próbki w stanie powietrzno-suchym, rozdrobnione do granulacji 0—5 mm, sypano partiami do dużych kuwet i zraszano odpowiednią ilością wody. Nawilżony materiał sezonowano pod przykryciem 2 doby. Następnie doprowadzano masę do stanu plastycznego przez parokrotne przerobienie, po czym odpowietrzano i ponownie sezonowano w okryciu wodoszczelnym dla wyrównania wilgotności. Z tak przygotowanej masy formowano kształtki o wymiarach  $80 \times 40 \times 20$  mm oraz kostki sześciennie o boku 50 mm. Kształtki posłużyły do oznaczenia: skurczliwości wysychania, wypalania i całkowitej ( $S_c$ ), wody zarobowej, nasiąkliwości wodą metodą moczenia — 72 godz. ( $N_z$ ) i po gotowaniu — 3 godz. ( $N_g$ ), ciężaru objętościowego ( $C_{obj.}$ ) oraz barwy. Kostki wykorzystano do badań wytrzymałości na ściskanie.

Kształtki i kostki, wysuszone do stanu powietrzno-suchego a następnie w suszarce laboratoryjnej w temp.  $105^\circ\text{C}$ , wypalano w piecu sylitowym w granicach temperatur  $850\text{—}1300^\circ\text{C}$ . Szybkość wypalania była następująca:  $0\text{—}300^\circ\text{C}$  — 1,5 godz., po czym w każdej następnej temperaturze zwiększonej o  $50^\circ\text{C}$  — 0,5 godz. W temperaturze końcowej przetrzymywano kształtki i kostki 1 godz. Studzenie do temp.  $60\text{—}80^\circ\text{C}$  trwało 12—15 godz.

Badania wytrzymałościowe wykonano w prasie hydraulicznej z napędem elektrycznym. Przed wykonaniem pomiarów górna i dolna powierzchnia kostek były wyrównywane przez zeszlifowanie.

Skurczliwość wysychania i wodę zarobową obliczono jako średnią ze wszystkich pomiarów.

Wytrzymałość na ściskanie ( $R_c$ ), podobnie jak skurczliwość wypalania i całkowitą ( $S_c$ ), nasiąkliwość ( $N_z$  i  $N_g$ ) i ciężar objętościowy ( $C_{obj.}$ ), obliczono jako średnie z trzech pomiarów.

Wyniki poszczególnych oznaczeń przedstawiono w formie krzywych wypalania surowca, stanowiących graficzny obraz przemian własności tworzywa ceramicznego postępujących w miarę wzrostu temperatur wypalania.

Ponadto obliczono współczynnik mrozoodporności, będący ilorazem  $N_z : N_g$ , a wyniki przedstawiono w odpowiednich tabelach.

## SKŁAD MINERALNY I WŁASNOŚCI PSTRYCH OSADÓW ILASTYCH

Na podstawie wyników badań, opublikowanych uprzednio (A. Wiewióra, R. Wyrwicki, 1974), skład mineralny ilów pstrych można przedstawić następująco. Pstre osady ilaste serii poznańskiej składają się z dwóch głównych komponentów występujących w przemianach ilościach, tj.: z kwarcu oraz minerałów ilastych, a ponadto z tlenków żelaza — głównie hematytu. Podrzednie występuje muskowit i anataz.

Tabela 1

Skład granulometryczny ilów pstrych w % wag.

Miejscowość	Nr próbki	Frakcje w $\mu\text{m}$				
		> 60	10-60	5-10	2-5	< 2
Witaszyce	1	41,4	21,2	2,7	3,8	30,9
Lubsko	2	16,6	24,7	4,6	5,7	48,4
Lenartowice	3	14,2	27,5	4,4	5,3	48,6
Złotniki	4	7,5	22,0	17,0	9,8	43,7
Mierków	5	1,7	16,5	8,0	13,0	60,8
Kręsk	6	0,8	19,1	9,7	18,1	52,3
Witaszyce	7	2,7	23,9	12,6	10,8	50,0
Pogolewo Wielkie	8	8,6	23,6	17,0	11,4	39,4
Sierakowice	9	0,3	9,9	7,6	15,0	67,2
Sierakowice	10	0,4	16,4	14,1	17,2	51,9
Pilitowo	11	0,4	24,2	16,6	14,3	45,5
Wesele	12	3,9	10,6	8,0	11,8	65,7
Bydgoszcz	13	4,8	5,5	3,9	2,4	83,4

Minerały ilaste reprezentowane są przez przeważający ilościowo we wszystkich próbkach beidelit oraz illit, kaolinit i fazę mieszano-pakietową illit—beidelit. Beidelit zawiera na pozycjach wymiennych najczęściej Ca, Mg i  $\text{Fe}^{3+}$ , rzadziej K lub też jednocześnie kationy jedno- i dwuwartościowe; ma on słabo uporządkowaną strukturę. Z minerałów ilastych towarzyszących beidelitowi w większości przypadków kaolinit przeważa nad illitem, rzadziej występują one w równowadze, zaś sporadycznie illit

Tabela 2

Zawartość minerałów ilastych oraz własności technologiczne ilów pstrych

Miejscowość	Nr próbki	Zawartość minerałów ilastych w %	Woda zarobowa w % wag.	Skurczliwość wysychania w %
Witaszyce	1	32	21,9	5,2
Lubsko	2	51	24,9	8,0
Lenartowice	3	51	24,7	8,2
Złotniki	4	48	27,1	8,7
Mierków	5	68	34,4	10,4
Kręsk	6	55	36,3	12,0
Witaszyce	7	54	25,8	6,5
Pogolewo Wielkie	8	45	32,9	11,7
Sierakowice	9	75	40,8	11,0
Sierakowice	10	60	36,5	11,4
Pilitowo	11	60	39,6	9,6
Wesele	12	71	41,2	11,6
Bydgoszcz	13	85	49,2	15,0

przeważa nad kaolinitem. Zawartość minerałów ilastych, oszacowana na podstawie wyników analizy granulometrycznej (tab. 1) i termicznej analizy różnicowej poszczególnych frakcji, wynosi w badanych próbkach od 32 do 85% wag. (tab. 2).

Iły i mułki pstry są w zasadzie wolne od składników szkodliwych. Jedynie wówczas, gdy nadkład stanowią gliny zwałowe o małej miąższości, rzędu 1 m, lub gliny te występują obocznie, np. wokół ilów wydźwigniętych glacitektonicznie, spotyka się w osadach pstrych wtórne konkracje wapienne. Są one zgrupowane tylko w jednym płytko leżącym poziomie. O wiele rzadziej niż konkracje wapienne występuje wtórny gips. Głębokość jego występowania dochodzi do 7–8 m (R. Wyrwicki, 1969). W przypadkach, gdy miąższość nadkładu jest większa od 2 m, nie stwierdza się występowania konkracji wapiennych i gipsowych.

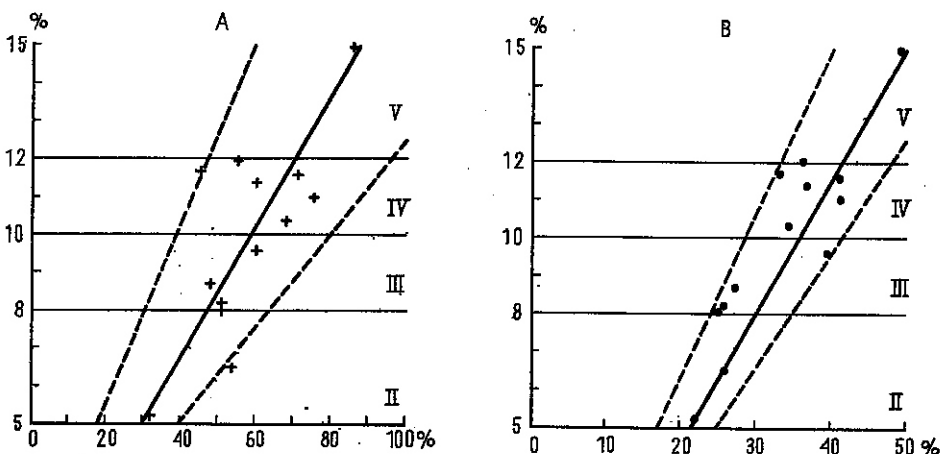


Fig. 1. Zależność skurczliwości wysychania od zawartości minerałów ilastych (A) i od ilości wody zarobowej (B)

Dependence of the shrinkage in drying on the clay minerals content (A) and the amount of make up water (B)

Grupy surowców: II — średnioplastyczne, III — plastyczne, IV — wysokoplastyczne, V — bardzo wysokoplastyczne

Groups of raw materials: II — medium plastic, III — plastic, IV — highly plastic, V — very highly plastic.

Badane próbki, zgodnie z przyjętym programem, reprezentują surowce prawie wszystkich grup plastyczności, w tym ponad połowę stanowią surowce wysokoplastyczne. Surowce te, mimo przeciętnie niewysokiej zawartości minerałów ilastych (tab. 2), przyjmują znaczne ilości wody zarobowej i odznaczają się dużą skurczliwością wysychania.

Skurczliwość wysychania, generalnie biorąc, jest proporcjonalna do zawartości minerałów ilastych (fig. 1A). Widoczne znaczne odchylenia punktów projekcyjnych od średniej, szczególnie w grupie IV, wynikają z wielu przyczyn. Jedną z nich — subiektywną — może być technologia przygotowywania próbek do badań. Innymi przyczynami — obiektywnymi — są trudne do uchwycenia ilościowe proporcje między zawartością beidelitu a illitu i kaolinu oraz zróżnicowanie strukturalne minerałów



ilastych. Za większym prawdopodobieństwem dwóch ostatnich przyczyn zdaje się przemawiać „bardziej liniowa” współzależność między ilością wody zarobowej i skurczliwością wysychania, co przedstawiono na fig. 1B.

Proporcjonalna do zawartości minerałów ilastych jest również wrażliwość na suszenie. Z obserwacji zachowania się kształtek w trakcie suszenia wynika, że znaczną wrażliwością odznaczają się iły najtłuszczej, najmniejszą zaś a właściwie brakiem wrażliwości — mułki piaszczyste.

## FAZY PRZEMIAN I RODZAJE TWORZYWA CERAMICZNEGO

W przebiegu zmian własności fizycznych tworzywa wypalanego z ilów pstrych w coraz to wyższej temperaturze wyróżnić można trzy kolejno po sobie następujące fazy: spiekania, termicznego pęcznienia i topnienia. Zmiany własności w dwóch pierwszych fazach, jako najistotniejsze w rozważaniach surowcowych, przedstawiono na krzywych wypalania surowca (fig. 2—6).

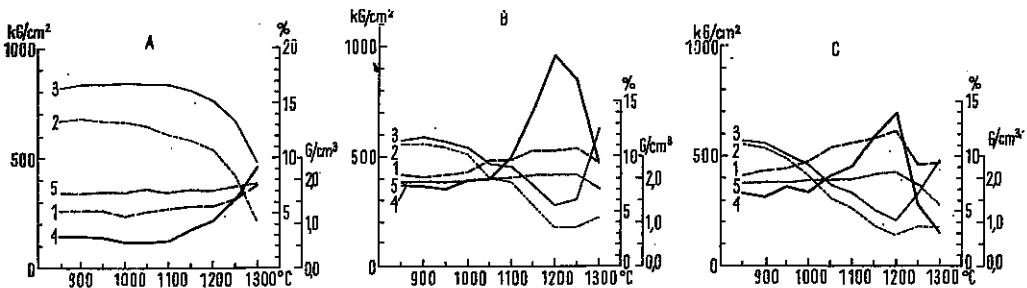


Fig. 2. Krzywe wypalania mułku piaszczystego z Witaszyc (A), iłu piaszczystego z Lubaska (B) i iłu piaszczystego z Lenartowic (C)

Firing curves of the sandy silt of Witaszyce (A), the sandy clay of Lubsko (B), and the sandy clay of Lenartowice (C)

1 —  $S_t$  — skurczliwość całkowita w %; 2 —  $N_s$  — nasiąkliwość wodą na zimno w % wag.; 3 —  $N_g$  — nasiąkliwość wodą po gotowaniu w % wag.; 4 —  $R_c$  — wytrzymałość na ściskanie w  $\text{kg/cm}^2$ ; 5 —  $C_{obj}$  — ciężar objętościowy w  $\text{G/cm}^3$

1 —  $S_t$  — total shrinkage in %; 2 —  $N_s$  — water absorption of non-heated samples in % by weight; 3 —  $N_g$  — water absorption after boiling, in % by weight; 4 —  $R_c$  — compressive strength in  $\text{KG/squ cm}$ ; 5 —  $C_{obj}$  — bulk density in  $\text{G/cu cm}$

Pierwszą fazę — spiekanie — znamionuje stopniowe malenie nasiąkliwości  $N_s$  i  $N_g$  i wzrost ciężaru objętościowego, spowodowany coraz większą skurczliwością całkowitą, oraz zwiększanie się wytrzymałości na ściskanie. Faza spiekania kończy się w momencie największego zagęszczenia czerepu, co znajduje odbicie w maksymalnej wielkości skurczliwości całkowitej i ciężaru objętościowego. W większości przypadków z tym maksymalnym spieczeniem związane też jest maksimum wytrzymałości i minimalna nasiąkliwość.

W drugiej fazie — pęcznienia — następuje proces odwrotny. Tworzywo stopniowo i na ogół izometrycznie zwiększa swoją objętość. Wyraża się to przede wszystkim maleniem skurczliwości całkowitej, czasem aż

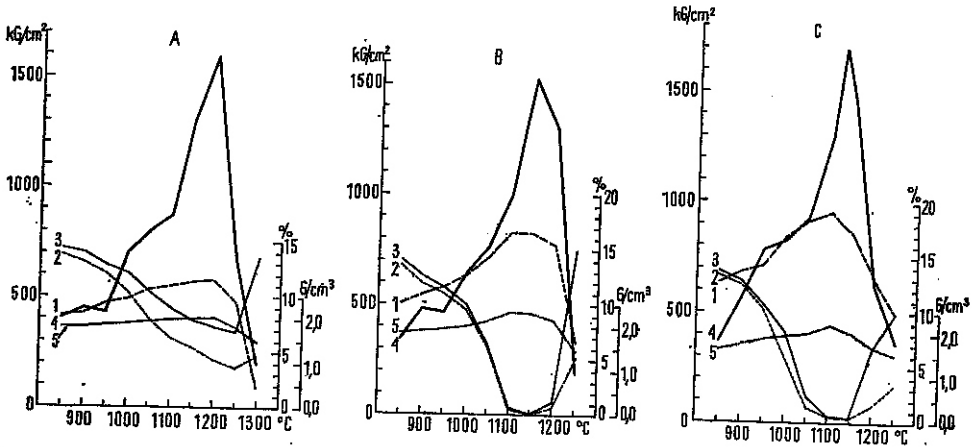


Fig. 3. Krzywe wypalania mułku ilastego ze Złotnik (A), iłu z Mierkowa (B) i iłu z kopalni Kraniec w Kręsku (C)

Firing curves of the clay silt of Złotniki (A), the clay of Mierkowo (B), and the clay of the Kraniec opencut mine at Kręsko (C)

Objaśnienia jak na fig. 2.

Objaśnienia jak na fig. 2.

do wartości ujemnych, i ciężaru objętościowego oraz zazwyczaj gwałtownym spadkiem wytrzymałości. Nasiąkliwość natomiast początkowo często jeszcze maleje, co wynika z dokładniejszego zamknięcia por, a następnie wyraźnie wzrasta, przy czym w zależności od metody oznaczania może to nastąpić gwałtownie (metoda gotowania) lub wolniej (metoda moczenia). Izometryczne pęcznienie odbywa się tylko do pewnego momentu, określanego jako maksymalne spęcznienie tworzywa. Moment ten kończy fazę pęcznienia termicznego.

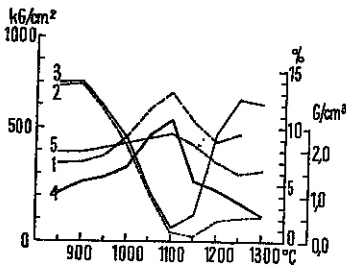


Fig. 4. Krzywe wypalania iłu z Witaszyc

Firing curves of the clay of Witaszyc

Objaśnienia jak na fig. 2

Explanations see Fig. 2

W kolejnej fazie — topnienia — wskutek zmian lepkości spęcznione tworzywo ulega początkowo kierunkowej deformacji, mówiąc obrazowo siada, a następnie tracąc składniki lotne ulega stopniowo zagęszczeniu aż do powstania masy szklistej.

Dla potrzeb praktycznych, by móc ocenić przydatność przemysłową badanych skał ilastych, zastosowano podział na trzy rodzaje tworzywa: porowate, spieczone i spęcznione. Każde z tych tworzyw otrzymuje się w określonym i zależnym od rodzaju surowca zakresie temperatur wypalania. Zakres ten wyznaczają: najniższa temperatura otrzymywania danego tworzywa — niejako temperatura początkowa — oznaczona w dalszych rozważaniach symbolami  $t_p$ , oraz temperatura najwyższa, inaczej końcowa —  $t_k$ . Interwał wypalania danego tworzywa określa zatem różnica  $t_k - t_p$ , wyrażona w °C.

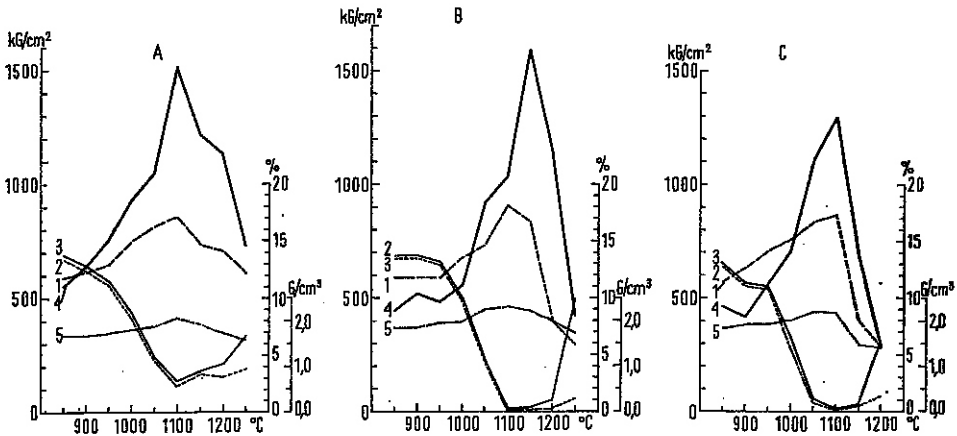


Fig. 5. Krzywe wypalania mułku ilastego z Pogolewa Wielkiego (A), iłu z Sierakowic — próbka 9 (B) i iłu z Sierakowic — próbka 10 (C)  
 Firing curves of the clay silt of Pogolewo Wielkie (A), the clay of Sierakowice — sample 9 (B), and the clay of Sierakowice — sample 10 (C)

Objaśnienia jak na fig. 2  
 Explanations see Fig. 2

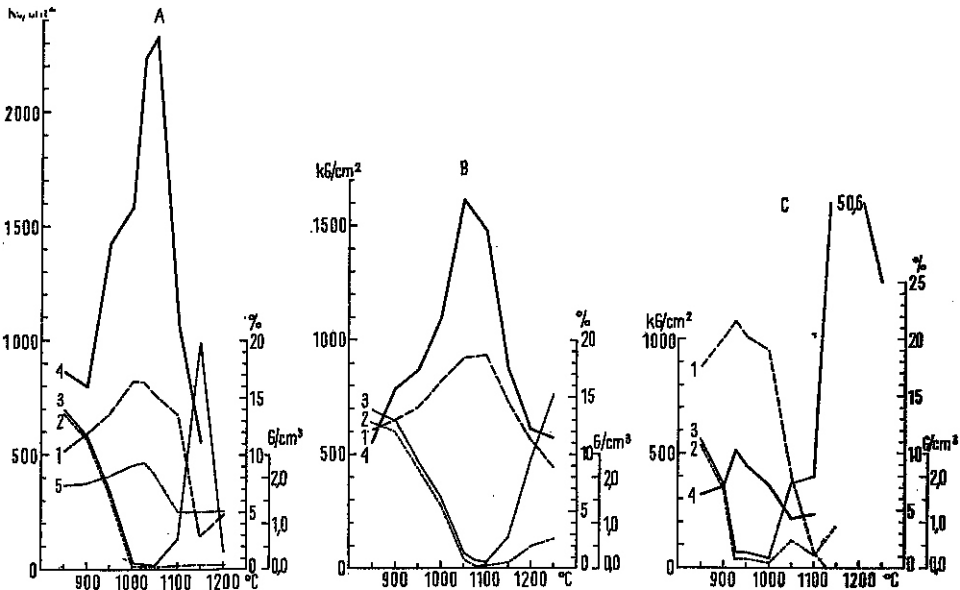


Fig. 6. Krzywe wypalania iłu z Piliłtowa (A), iłu z Wesela (B) i iłu z Bydgoszczy (C)

Firing curves of the clay of Piliłtowo (A), the clay of Wesele (B) and the clay of Bydgoszcz (C)

Objaśnienia jak na fig. 2  
 Explanations see Fig. 2

Tworzywo porowate otrzymuje się w początkowym etapie fazy spiekania od  $t_p = 850^\circ\text{C}$  (najniższej ze stosowanych) do  $t_k$ , w której tworzywo osiąga nasiąkliwość  $N_z = 6,0\%$  wag. Tę bowiem wielkość uznano umownie za granicę między tworzywem porowatym a spieczonym ( $N_z > 6,0\%$  wag.).

Tworzywo spieczone otrzymuje się w dalszym etapie fazy spiekania od  $t_p = t_k$  tworzywa porowatego do  $t_k$  równej temperaturze maksymalnego spieczenia.

Tworzywo spęcznione otrzymuje się w naturalnym zakresie fazy pęcznienia termicznego.

### WŁASNOŚCI FIZYCZNE I TECHNOLOGICZNE POSZCZEGÓLNYCH RODZAJÓW TWORZYWA

Mając ustalone kryteria podziału na rodzaje tworzywa oraz kryteria określania początkowej i końcowej temperatury jego otrzymywania, odczytano z krzywych wypalania badanych próbek graniczne wartości własności fizycznych trzech rodzajów tworzywa oraz parametry technologiczne ich uzyskiwania, tj. zakresy i interwały temperatur wypalania.

Przeanalizowano również zależności między własnościami fizycznymi i technologicznymi a zawartością minerałów ilastych i frakcją piaskową. Uzyskano następujące wyniki.

#### TWORZYWO POROWATE

Własności fizyczne tworzywa porowatego przedstawiono w tab. 3. Znaczne zróżnicowanie granulometryczne badanych ilów daje o sobie znać w dużej rozpiętości wytrzymałości na ściskanie i znacznej rozpiętości ciężaru objętościowego tworzywa wypalonego zarówno w  $t_p$ , jak i  $t_k$ . Maksymalna nasiąkliwość natomiast wykazuje małą zmienność, przy czym najniższą wartość  $N_z = 10,8\%$  wykazało tworzywo wypalone z bardzo tłustych ilów. Nasiąkliwość  $N_z$  jest niewiele większa od  $N_z$ , co znajduje wyraz w dużej wartości współczynnika mrozoodporności. Najniższą jego wartość — 0,81 wykazało tworzywo z mułku piaszczystego, dla pozostałych próbek jest ona większa od 0,92.

Zakres temperatur wypalania tworzywa porowatego wynosi od  $t_p = 850^\circ\text{C}$  do  $t_k = 905\text{—}1280^\circ\text{C}$ , wobec czego interwał waha się od  $55\text{—}430^\circ\text{C}$ . Punkty projekcyjne zależności wielkości interwału od zawartości minerałów ilastych i piasku (frakcji powyżej  $60\ \mu\text{m}$  składającej się prawie wyłącznie z ziarn kwarcu), choć rozrzucone, układają się kierunkowo wskazując wyraźnie uwarunkowanie wielkości interwału od charakteru litologicznego skały (fig. 7). Interwał, największy u mułków piaszczystych —  $430^\circ\text{C}$  (fig. 2A), w miarę wzrostu zawartości minerałów ilastych i spadku ilości piasku zmniejsza się aż do około  $50^\circ\text{C}$  dla ilów tłustych (fig. 6C). Dla skał przeciętnych, zawierających  $40\text{—}60\%$  minerałów ilastych, interwał temperatur wypalania tworzywa porowatego wynosi  $150\text{—}300^\circ\text{C}$ .

Tabela 3

## Własności fizyczne tworzywa porowatego

Własności	Wypalone w $t_p$	Wypalone w $t_k$
Nasiąkliwość:		
metodą moczenia % wag.	10,8–13,9 12,9*	6,0 6,0*
metodą gotowania % wag.	11,4–16,8 13,5*	6,1–11,0 7,2*
Współczynnik mrozoodporności	0,81–0,99 0,95*	0,55–0,98 0,86*
Wytrzymałość na ściskanie kG/cm <sup>2</sup>	118–865 405*	360–1430 750*
Ciężar objętościowy G/cm <sup>3</sup>	1,66–1,97 1,82*	1,88–2,20 2,02*

\* wartości średnie

Z wielkością interwału temperatur wypalania związane jest tempo przemian własności fizycznych tworzywa. Dwa skrajne tego przypadki obrazują fig. 2A i 6C. Przy małym interwale zmiany własności są gwałtowne (fig. 6C), bardzo szybko maleje nasiąkliwość, równie prędko zwiększa się skurczliwość całkowita, ciężar objętościowy i wytrzymałość na ściskanie. Przy bardzo dużym interwale (fig. 2A) przemiany są powolne i bynajmniej nie jednokierunkowe. I tak wytrzymałość w znacznej części zakresu temperatur wypalania zamiast wzrastać wykazuje tendencje malejące. Podobnie  $N_g$  nieco zwiększa się zamiast maleć, co jest zresztą charakterystyczne również dla chudych surowców o innej genezie, np. glin żwałowych czy też lessów (J. Cyrkler, R. Wyrwicki, 1974).

Tempo przemian tworzywa porowatego uzyskiwanego z surowców

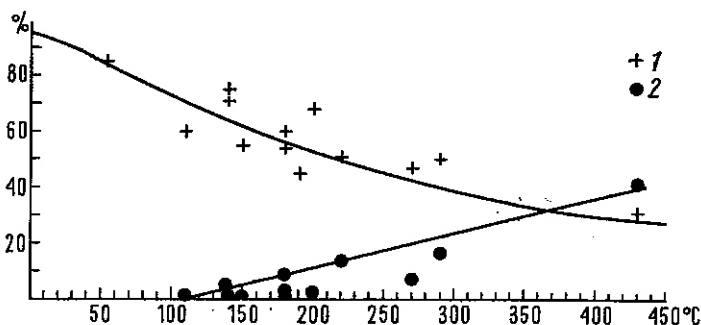


Fig. 7. Zależność wielkości interwału temperatur wypalania tworzywa porowatego od zawartości minerałów ilastych (1) i piasku (2)

Dependence of the range of firing temperatures interval of the porous material on the clay minerals (1) and sand (2) content

przeciętnych jest w początkowym zakresie temperatur wypalania wolniejsze, w dalszym — szybsze i jednokierunkowe, tzn. nasiąkliwość  $N_z$  i  $N_g$  maleje, natomiast skurczliwość  $S_c$ , ciężar objętościowy i wytrzymałość wzrastają. W przebiegu przemian wytrzymałości zaznacza się przy tym pewien próg, w temperaturze zazwyczaj około  $950^\circ\text{C}$ , nieco mniejszego przyrostu wytrzymałości, co — zdaniem autora — należy wiązać z degradacją struktury minerałów ilastych, jaka ma miejsce właśnie w tej temperaturze.

### TWORZYWO SPIECZONE

Zakres temperatur wypalania tworzywa spieczonego waha się w szerokich granicach, bo od  $t_p = 905\text{--}1280^\circ\text{C}$ , tj. równej  $t_k$  wypalania tworzywa porowatego, do  $t_k = 925\text{--}1300^\circ\text{C}$  (fig. 8). Tak znaczna rozpiętość temperatur maksymalnego spiecznienia jest w poważnej mierze zależna od ilości minerałów ilastych a podrzędnie i od zawartości piasku (fig. 9). Trzeba jednakże stwierdzić, że najczęściej, mimo znacznego zróżnicowania zawartości minerałów ilastych (45—70%), maksymalne spiecznienie zachodzi w temperaturze  $1100^\circ\text{C}$  i taką, zdaniem autora, można uznać jako charakterystyczną dla przeciętnych ilów pstrych serii poznańskiej.

Interwał temperatur wypalania tworzywa spieczonego wynosi  $20\text{--}130^\circ\text{C}$  i bardziej niż zakres uzależniony jest od zawartości minerałów ilastych w surowcu (fig. 10), lecz — co trzeba podkreślić — tylko do pewnych granic. Otóż dla ilów zawierających ok. 85% minerałów ilastych wynosi on zaledwie  $20^\circ\text{C}$ . Nie jest to przypadek odosobniony. Podobnie mały interwał lub w ogóle jego brak (już w najniższych temperaturach otrzymywano tworzywo spiecznione) zanotował autor wcześniej w przy-

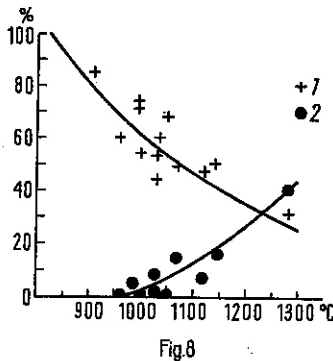


Fig. 8

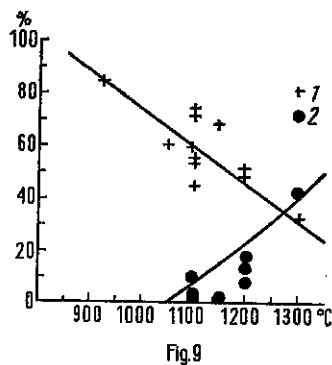


Fig. 9

Fig. 8. Zależność temperatury początku spiekania od zawartości minerałów ilastych (1) i piasku (2)

Dependence of the temperature of the beginning of sintering on the clay minerals (1) and sand (2) content

Fig. 9. Zależność temperatury maksymalnego spiecznienia od zawartości minerałów ilastych (1) i piasku (2)

Dependence of the temperature of maximum sintering on the clay minerals (1) and sand (2) content

padku bardzo tłustych, ciemnoszarych ilów serii poznańskiej o bardzo podobnym składzie mineralnym (R. Wyrwicki, 1974). Wydaje się zatem być regułą gwałtowne malenie interwału temperatur wypalania tworzywa spieczonego z ilów beidelitowych zawierających powyżej 80% minerałów ilastych. Wielkość interwału wyraźnie zmniejsza obecność piasku kwarcowego (fig. 10). Można przyjąć, że przy zawartości piasku powyżej 20% wag. interwał wypalania tworzywa spieczonego nie przekroczy 50°C.

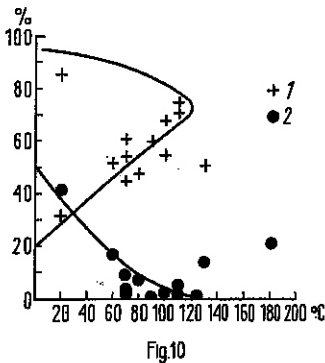


Fig.10

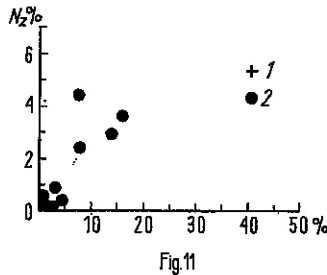


Fig.11

Fig. 10. Zależność wielkości interwału temperatur wypalania tworzywa spieczonego od zawartości minerałów ilastych (1) i piasku (2)

Dependence of the range of firing temperatures interval of sintered material on the clay minerals (1) and sand (2) content

Fig. 11. Zależność nasiąkliwości  $N_z$  tworzywa maksymalnie spieczonego od zawartości piasku

Dependence of the absorption ability  $N_z$  of the maximally sintered material on the sand content

Przemiany własności fizycznych tworzywa spieczonego są w całym zakresie temperatur jednokierunkowe, a ich tempo zazwyczaj równe. Jedynie pod koniec fazy spiekania, i to w przypadkach, gdy interwał jest większy od 100°C, obserwuje się niekiedy wolniejszy spadek nasiąkliwości i jednocześnie wolniejszy wzrost ciężaru objętościowego i skurczliwości całkowitej. Dobrze ilustrują to fig. 3B, 5C, 6B.

Własności fizyczne tworzywa spieczonego, wypalonego z mułków i ilów pstrych serii poznańskiej, przedstawiono w tab. 4. Dwa parametry nasiąkliwość i wytrzymałość wymagają nieco szerszego omówienia.

Nasiąkliwość  $N_z$  tworzywa maksymalnie spieczonego wykazuje dużą rozpiętość, bo od 0,1—4,4% wag., czyli do wartości bliskiej wartości granicznej — 6% wag. Z fig. 11 wynika, że większą nasiąkliwością odznacza się tworzywo wypalone z surowców piaszczystych, a także że ze wzrostem zawartości piasku zwiększa się na ogół nasiąkliwość tworzywa maksymalnie spieczonego. Wyjaśnienie tego zjawiska może być następujące. Zawarte w surowcu w większej ilości ziarna piasku kwarcowego w połączeniu z grubszymi ziarnami kwarcu frakcji mułkowej stanowią na tyle sztywne szkielet, że uniemożliwiają maksymalne zagęszczenie czerepu.

Tabela 4

## Własności fizyczne tworzywa spieczonego

Własności	Wypalone w $t_p$	Wypalone w $t_k$
Nasiąkliwość:	6,0	0,1–4,4
metodą moczenia % wag.	6,0*	1,6*
metodą gotowania % wag.	6,1–11,0	0,2–9,7
	7,2*	2,6*
Współczynnik mrozoodporności	0,55–0,98	0,44–1,00
	0,86*	0,68*
Wytrzymałość na ściskanie $\text{kG/cm}^2$	360–1430	455–2330
	750*	1245*
Ciężar objętościowy $\text{G/cm}^3$	1,88–2,20	1,91–2,37
	2,02*	2,17*

\* wartości średnie

Substancji ilastej i najdrobniejszego pyłu kwarcowego jest bowiem zbyt mało, by mogły one, ulegając spiekaniu, całkowicie wypełnić przestrzenie międzyskieletowe. Tezę tę zdaje się potwierdzać dużo większa nasiąkliwość  $N_4$  w stosunku do  $N_2$ , co doskonale ilustrują fig. 1A i 2B.

Z dotychczasowych danych wynika, że jedynie zawartość do 5% pia-

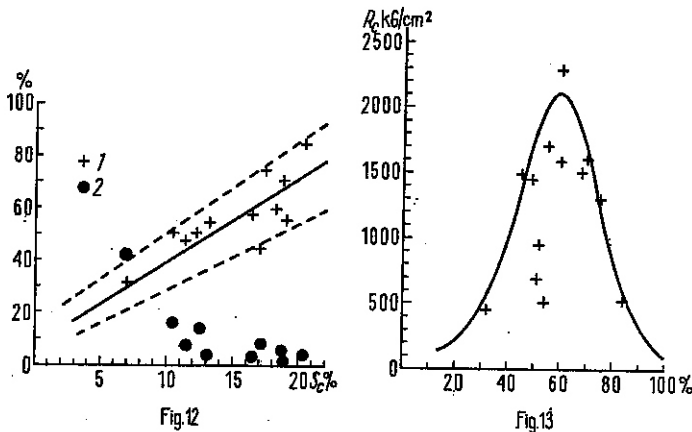


Fig. 12. Zależność maksymalnej skurczliwości całkowitej ( $S_c$ ) tworzywa spieczonego od zawartości minerałów ilastych (1) i piasku (2)

Dependence of maximum total shrinkage ( $S_c$ ) of the sintered material on the clay minerals (1) and sand (2) content

Fig. 13. Zależność wytrzymałości na ściskanie ( $R_c$ ) tworzywa maksymalnie spieczonego od zawartości minerałów ilastych

Dependence of the compressive strength ( $R_c$ ) of the maximally sintered material on the clay minerals content



sku w surowcu nie wpływa znacząco na wielkość nasiąkliwości tworzywa spieczonego.

Większa porowatość, z którą wiąże się ściśle odpowiednia nasiąkliwość, znajduje odbicie również w ciężarze objętościowym. Wynosi ona dla tworzywa wypalonego z mułków piaszczystych zaledwie  $1,9 \text{ G/cm}^3$  podczas gdy dla tworzywa spieczonego wypalonego z ilów bez zawartość piasku dochodzi do  $2,4 \text{ G/cm}^3$ .

Wytrzymałość na ściskanie tworzywa spieczonego wykazuje, podobnie jak i poprzednie parametry, znaczną rozpiętość wartości, wynikającą ze zróżnicowania litologicznego surowców. Analiza zależności wytrzymałości tworzywa maksymalnie spieczonego od ilości minerałów ilastych w surowcu wskazuje na pewną prawidłowość, tę mianowicie, że wytrzymałość, od najniższej ( $450 \text{ kG/cm}^2$ ) dla tworzywa wypalonego z mułków piaszczystych, wyraźnie zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości minerałów ilastych (ok. 60—70%) do ok.  $1500\text{—}2300 \text{ kG/cm}^2$  a następnie maleje aż do ok.  $500 \text{ kG/cm}^2$ . Przebieg zmiany wytrzymałości na ściskanie przedstawiono schematycznie na fig. 13. Spadek wytrzymałości tworzywa wypalonego z bardzo tłustych ilów ( $> 70\%$  minerałów ilastych) wynika — zdaniem autora — z większej wrażliwości na suszenie, powodującej powstawanie mikropełnięć czy też nawet szczelin nie zablizniających się, a przeciwnie — pogłębiających w trakcie wypalania.

Kończąc charakterystykę tworzywa spieczonego należy zwrócić uwagę na jego ładną, ceglastobrązową i brązową barwę.

#### TWORZYWO SPĘCZNIONE

Zakres temperatur wypalania tworzywa spieczonego zbadanych próbek waha się od  $t_p = 925\text{—}1200^\circ\text{C}$  (najczęstszą jest temp.  $1100^\circ\text{C}$ ) do  $t_k = 1150^\circ\text{C}$  — ponad  $1300^\circ\text{C}$  (najczęstszą jest temp.  $1250^\circ\text{C}$ ).

Interwał temperatur wypalania wynosi od  $130\text{—}225^\circ\text{C}$  (najczęściej)

Tabela 5

Własności fizyczne tworzywa spieczonego

Własności	Wypalone w $t_p$	Wypalone w $t_k$
Nasiąkliwość:	0,1—3,6	0,2—5,2
metodą moczenia % wag.	1,3*	2,8*
metodą gotowania % wag.	0,2—6,9	6,5—50,6
	2,0*	11,7*
Współczynnik mrozoodporności	1,45—1,00	0,01—0,57
	0,64*	0,24*
Wytrzymałość na ściskanie $\text{kG/cm}^2$	520—1695	100—730
	1195*	310*
Ciężar objętościowy $\text{G/cm}^3$	2,02—2,37	1,25—1,76
	2,18*	1,54*

\* wartości średnie

150°C). Dla przypomnienia — mułek piaszczysty wypalany w zakresie do 1300°C nie wykazuje zjawiska pęcznienia termicznego.

Z podanych w tab. 5 własności zwraca uwagę bardzo duży ciężar objętościowy tworzywa wypalonego w  $t_k$  czyli maksymalnie spiecznionego. Tak duże wartości zarówno skrajne, jak i przeciętne wskazują na bardzo mały, bo nie przekraczający 1,8 współczynnik pęcznienia termicznego, gdy tymczasem dla surowców keramzytowych winien on być większy od 2,5. Potwierdza to wniosek J. Mojsiejenki (1970) o bardzo słabym pęcznieniu termicznym ilów pstrych serii poznańskiej.

### OCENA SUROWCA

Własności fizyczne tworzyw ceramicznych, tok przemian tych własności a także parametry technologiczne poszczególnych rodzajów tworzyw zależą w głównej mierze od zawartości minerałów ilastych — głównie beidelitu i są do niej proporcjonalne. Pewne, stosunkowo nieduże odchylenia od prostej zależności wynikają z czynników drugorzędnych takich jak: zmienne proporcje illitu i kaolinitu w stosunku do głównego minerału ilastego — beidelitu, różne kationy na pozycjach wymiennych w beidelicie, zmienna struktura minerałów ilastych, różna zawartość żelaza w minerałach ilastych i minerałach żelaza oraz ze sposobu przygotowywania masy, formowania kształtek, suszenia, wypalania itd., których to czynników, mimo dużej staranności, nie da się całkowicie wyeliminować.

Na niektóre własności tworzywa, np. nasiąkliwość, ciężar objętościowy oraz parametry technologiczne takie jak: zakres i interwał temperatur wypalania, wyraźny wpływ ma obecność frakcji piaskowej, a dokładniej mówiąc piasku kwarcowego.

W związku z powyższym a także przyjmując, że minimalny interwał temperatur wypalania danego tworzywa winien wynosić 50°C przydatność surowcową pstrych osadów serii poznańskiej określić można następująco.

1. Mułki zawierające do około 40% minerałów ilastych nadają się tylko do produkcji wyrobów o czerepie porowatym.
2. Mułki ilaste zawierające 40—50% minerałów ilastych nadają się bądź tylko do produkcji wyrobów o czerepie porowatym — gdy zawierają piasku nie więcej niż 5—10% (dokładniejsze ustalenie granicznej wartości wymaga większej ilości badań od tej jaką dysponował autor), bądź też do produkcji wyrobów o czerepie porowatym i spieczonym, jeśli piasku nie zawierają.
3. Iły zawierające powyżej 50% minerałów ilastych nadają się do produkcji wyrobów ceramicznych o czerepie porowatym, spieczonym i słabo spieczonym (ale nie keramzytu). Iły bardzo wysokoplastyczne zawierające powyżej 75—80% minerałów ilastych, przed zastosowaniem do produkcji materiałów spieczonych, wymagają dodatku składników korygujących (schudzących), zwiększających interwał temperatur wypalania, lecz nie powodujących wzrostu nasiąkliwości. Do produkcji materiałów o czerepie porowatym omawiane iły wymagają także dołania składników schudzących (piasku).
4. Optymalnym surowcem zupełnym do otrzymywania wyrobów o cze-

repie spieczonym są ily zawierające ok. 50—70% minerałów ilastych i maksymalnie do 5% piasku kwarcowego. Tworzywo spieczone, wypalone z takich iłów w warunkach laboratoryjnych, odznacza się największą wytrzymałością na ściskanie ( $R_c > 1000 \text{ kG/cm}^2$  i dochodzącą do  $2300 \text{ kG/cm}^2$ ), bardzo małą nasiąkliwością, a interwał temperatur wypalania wynosi 70—140°C (najczęściej powyżej 100°C).

5. Ily o wilgotności naturalnej (bezpośrednio po wydobyciu ze złoża) bardzo opornie chłoną wodę, wobec czego wymagają bardzo długiego, wielokrotnie dłuższego niż mułki — szczególnie piaszczyste — czasu nawilżania. Jest to właściwość sprawiająca wiele kłopotów technologicznych w przypadkach formowania wyrobów z iłów lub iłów i mułków bezpośrednio lub w krótkim czasie po ich wydobyciu. Ily i mułki wysuszone nawilżają się natomiast niezwykle szybko.

Reasumując dotychczasowe wyniki badań zarówno geologicznych, jak i ceramicznych oraz dokonując konfrontacji tych wyników z danymi zawartymi w piśmiennictwie i praktyką przemysłową sformułować można następujący, generalny wniosek.

Ily pstry serii poznańskiej, rozumiane jako ily beidelitowe z domieszką hematytu, występujące głównie w obrębie poziomu iłów płomienistych, stanowią jeden z bardzo nielicznych — można powiedzieć unikalnych — surowców krajowych, który będąc w zasadzie wolny od składników szkodliwych spełnia jednocześnie wymagania stawiane surowcom do wielorakich zastosowań w przemyśle ceramicznym od wyrobów prostych — o czerepie porowatym do wyrobów cienkościennych i o czerepie spieczonym, o bardzo dużych wytrzymałościach. Ily pstry mogą też w większym niż dotychczas stopniu spełniać rolę plastyfikatorów w produkcji wyrobów kamionkowych.

Instytut Geologii Podstawowej  
Wydziału Geologii UW  
Warszawa, Al. Żwirki i Wigury 93  
Nadesłano dnia 3 września 1974 r.

#### PIŚMIENNICTWO

- CYRKLER J., WYRWICKI R. (1974) — Lessy i gliny lessowe jako surowiec ceramiki budowlanej. *Szkło i Ceramika*, nr 2, p. 44—51. Warszawa.
- MOJSIEJENKO J. (1970) — Ily pliczeńskie i oligoczeńskie jako surowce do produkcji kruszywa lekkiego — keramzytu. *Biul. Inst. Geol.*, 244, p. 159—218. Warszawa.
- WIEWIÓRA A., WYRWICKI R. (1974) — Minerale ilaste poziomu iłów płomienistych serii poznańskiej. *Kwart. geol.*, 18, p. 615—635, nr 3. Warszawa.
- WYRWICKI R. (1969) — Gipsy w utworach pliczeńskich. *Prz. geol.*, 17, p. 488—494, nr 10. Warszawa.
- WYRWICKI R. (1974) — Osady ilaste serii poznańskiej jako surowce ceramiczne. *Biul. Inst. Geol.*, 280, p. 107—215. Warszawa.

Рышард ВЬРВИЦКИ

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И СЫРЬЕВЫЕ СВОЙСТВА ПЕСТРЫХ ПОЗНАНСКИХ ГЛИН (ПЛИОЦЕН)

#### Резюме

Пестрыми глинами автор называет многокрасочные глинистые отложения познаньской серии, содержащие гематит. Эти глины являются породой, преобладающей в плиоцене. Они имеют место в нескольких седиментационных циклах. Отдельные циклы начинаются супесями, а заканчиваются жирными глинами. Мощность одного цикла составляет от менее 1 м до нескольких метров.

Всесторонне изучено 13 образцов, отобранных из различных частей седиментационных циклов и в различных местах седиментационного бассейна. Эти исследования показали, что рассматриваемые породы состоят из глинистых минералов (32—85%), кварца, а также окислов железа (5—15%), главным образом гематита. В глинистых минералах повсеместно преобладает бейделлит, чаще всего с взаимозаменяемыми Са, Mg и Fe. В различных порциях ему сопутствуют иллит и каолинит, а также смешанная фаза иллит—бейделлит. Второстепенное значение имеют мусковит и анатаз. В зоне выветривания местами встречаются эпигенетические известковые и гипсовые конкреции.

Пестрые глины познаньской серии являются легкоплавким сырьем от средней до высокой пластичности. Они впитывают значительное количество воды затворения (табл. 2) и отличаются большой усадкой высыхания, зависящей от количества глинистых минералов (фиг. 1А).

Результаты изучения физических свойств керамического материала и зависимость этих свойств от температуры обжига представлены на фиг. 2—6. Эти исследования показали, что в процессе изменения физических свойств, в общей сложности можно выделить две фазы: растрескивания и термического набухания. В первой фазе уменьшается гигроскопичность и увеличивается полная усадка, прочность на сжатие и объемный вес. Эта фаза заканчивается максимальным спечением, при котором объемный вес материала достигает максимальной величины, чаще всего максимально увеличивается прочность на сжатие, а гигроскопичность доходит до минимума. Эти свойства явно зависят от содержания глинистых материалов и кварцевого песка (фиг. 11—12).

В температуре, превышающей температуру максимального спечения, материал разбухает, что ведет к обнижению объемного веса и прочности и к увеличению гигроскопичности.

В фазе спечения получают два вида керамического материала: пористого — с гигроскопичностью более 6% веса и спеченного — с гигроскопичностью 6—0% веса. Физические свойства пористого и спеченного материала, а также термические свойства набухшего представлены в табл. 3—5.

Ryszard WYRWICKI

### MINERAL COMPOSITION AND ECONOMIC VALUE OF THE VARIEGATED POZNAŃ CLAYS (PLIOCENE)

#### Summary

The term variegated clays is used by the present author to denote multi-colored clay sediments of the Poznań series that contain haematite. The clays predominate among the Pliocene sediments and occur in several depositional cycles. The

individual cycles commence with sandy silts and terminate with fat clays, the thickness of one cycle being less than 1 to several metres.

Comprehensive studies were carried out on 13 samples that represent different parts of the depositional cycles and different parts of the depositional basin. According to the present results the sediment is composed of clay minerals (32—85%), quartz and iron oxides (5—15%) chiefly haematite. Among the clay minerals beidellite always prevails, most often with exchangeable  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  ions. It is accompanied by varying illite and kaolinite proportions and by the mixed-layered illite—beidellite phase. Muscovite and anatase occur in subordinate amounts. Locally epigenetic limy and gypsum concretions have been encountered in the weathering zone.

The variegated clays of the Poznań series are low-melting, medium- to high plastic. They absorb considerable amounts of make up water (Tab. 2) and have a high shrinkage in drying dependent on the clay minerals content (Fig. 1A).

The physical properties of the ceramic material and their dependence on firing temperature are presented in Figs. 2—6. The present studies indicate that, generally speaking, two phases can be distinguished in the course of changes of the physical properties; sintering and thermal swelling. During the first phase the absorption ability decreases with the increase of total shrinkage, compressive strength, and bulk density. This phase terminates with maximum sintering when the material attains its maximum bulk density and most often its maximum compressive strength and absorption ability. These properties are clearly controlled by the clay minerals and quartz sand content (Figs. 11—13).

In temperatures higher than the maximum sintering temperature the material swells and as a consequence the bulk density and strength drops, while the absorption ability increases.

Two types of ceramic material are produced in the sintering phase: porous and sintered with the absorption ability 6 and 6—0% by weight respectively. The physical properties of the porous, sintered, and thermally swollen material are listed in Tabs. 3—5.