

Andrzej KUBICZ

O własnościach ogniotrwałych piaskowców kredowych niecki śródsudeckiej

WSTĘP

Podstawowy surowiec dla otrzymywania ogniotrwałych materiałów krzemionkowych stanowią różnego rodzaju silnie zsylikowane piaskowce kwarcytowe o odpowiednim składzie chemicznym, pochodzące ze złóż paleozoicznych Gór Świętokrzyskich i trzeciorzędowych z obszaru Dolnego Śląska, a obejmowane nazwą kwarcytów. Nazwa ta, chociaż nie w pełni poprawna, jest jednak powszechnie stosowana i w pewnym stopniu znajduje swoje uzasadnienie w fizycznych i technicznych własnościach tych skał, spowodowanych obecnością przekryształizowanego, regeneracyjnego spoiwa krzemionkowego.

Oprócz wyżej wymienionych, znanych i cenionych w przemyśle materiałów ogniotrwałych surowców, zainteresowanie budziło w różnych okresach czasu szereg innych skał, jak np. skały krzemionkowe okolicy Tomaszowa Mazowieckiego (S. Z. Różycki, 1947), niektóre odmiany piaskowców łgockich, rogowców, radiolarytów, gez i diatomitów z obszaru Karpat fliszowych (M. Kamiński, Z. Tokarski, 1958), jak też sylurskie łupki krzemionkowe z rejonu Świeżawy (Z. Tokarski, 1961).

Wszystkie wyżej wymienione skały są stosowane lub też ich występowanie i własności były rozpatrywane pod kątem otrzymywania krzemionkowych materiałów ogniotrwałych w procesie technologicznym, gdzie następuje rozdrobnienie i wypalenie formowanego surowca z dodatkiem odpowiedniego lepiszcza i mineralizatorów.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością zastosowania piaskowców o wysokiej zawartości krzemionki jako materiałów ogniotrwałych dla pieców szklarskich (w stanie naturalnym, w formie odpowiednio obrobionych bloków w pewnym stopniu analogiczne, jak w przypadku niewypalonych kształtek ogniotrwałych z łupków kwarcytowych z Jęglowej). W nawiązaniu do charakterystyki szeregu złóż piaskowców krajowych, podanej w pracy M. Kamińskiego i A. Kubicza (1962) w artykule zwrócono uwagę na piaskowce kredowe niecki śródsudeckiej.

PIASKOWCE JAKO MATERIAŁY OGNIOTRWAŁE

Różnego rodzaju piaskowce o spoiwie krzemionkowym i krzemionkowo-ilastym stanowiły w wielu krajach mniej więcej do osiemdziesiątych lat ubiegłego stulecia ceniony i niekiedy jedyny materiał ogniotrwały nie tylko dla pieców szklarskich, ale również w niektórych ówczesnych piecach metalurgicznych (W. A. O'Brien, 1938; F. Norton, 1942). Do tych celów najchętniej stosowano jednolite, średnio- i drobnoziarniste piaskowce kwarcowe o możliwie małej ilości innych składników. Z literatury (A. B. Searle, 1953) wynika, że szczególnie duże znaczenie odgrywały tego rodzaju skały w Wielkiej Brytanii, gdzie były określane nazwą *ganister* (J. Holland, 1918 — *fide* A. T. Green, 1953). Wyróżniono wśród nich szereg odmian o określonych własnościach petrograficznych. Eksploatowano je głównie, chociaż nie wyłącznie, z kompleksów piaskowców karbońskich występujących pomiędzy lub bezpośrednio poniżej serii węglowej w niektórych rejonach Walii. Jak podkreślają cytowani autorzy, pojęcie *ganister* ma raczej znaczenie użytkowe i występowanie tego rodzaju skał nie może być ściśle korelowane z jakimś poziomem stratygraficznym, lecz z określonymi własnościami litologicznymi i technologicznymi.

Z najczęściej powtarzających się wymogów stawianych tego rodzaju piaskowcom, jak i z podawanych własności (A. B. Searle, 1953) wynika, że pod pojęciem *ganister* mogą mieścić się dość różne piaskowce. Według definicji F. J. Pettijohna (1949) są to „...o wysokiej zawartości krzemionki ogniotrwałe skały osadowe składające się z ostrokrawędzistych ziarn kwarcu o wymiarach 0,15—0,5 mm, związanych spoiwem krzemionkowym”. Inni cytowani już autorzy podkreślają, że dobry *ganister* winien odznaczać się ostrokrawędzistym kształtem ziarn i jednolitym równoziarnistym charakterem skały, przy czym jak najwięcej ziarn kwarcu winno mieścić się w przedziale 0,1÷0,3 mm. Zawartość SiO_2 w odmianach ogniotrwałych wynosi ponad 97% i tego rodzaju materiał posiada ogniotrwałość zwykłą równą 36—37 s.S. (179—181 s.P.), a porowatość około 14÷17%.

Również w Polsce znane są piaskowce o własnościach ogniotrwałych, występujące w niektórych poziomach psiego piaskowca i w obrębie piaskowców liasowych w obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich, jak też wśród piaskowców kredowych niecki śródsudeckiej (M. Kamiński, 1949, 1957). O zastosowaniu piaskowców między innymi jako materiałów ogniotrwałych wspominają L. Winogradow (1953), M. Daszkowski (1949) i A. Bolewski, M. Budkiewicz (1959). Celowość używania naturalnego piaskowcowego materiału ogniotrwałego do budowy pieców szklarskich sugeruje L. Stoch (1964).

UWAGI O PIASKOWCACH KREDOWYCH NIECKI ŚRÓDSUDECKIEJ

Jak wiadomo, szczególnie korzystnymi i cennymi w przemyśle kamienia budowlanego własnościami odznaczają się piaskowce ciosowe z obszaru niecki śródsudeckiej poziomu środkowego (turon) i górnego (emszer). Różnią się one wzajemnie szeregiem własności litologicznych, tj. uziarnieniem, składem mineralnym materiału detrytycznego i charakterem spoiwa.

Piaskowce ciosowe poziomu środkowego są na ogół nierównoziarniste, przeważnie średnio- i drobnoziarniste, przy czym w profilach kamieniołomów, np. w Radkowie i Wambierzycach, obserwuje się pewien udział frakcji grubszych, nawet żwiłkowych. Ponadto istotną i charakterystyczną cechą piaskowców poziomu środkowego jest znaczna ilość skaleni, dochodząca do kilkunastu procent, przeważnie jednak wahająca się od 7 do 10%. Spoiwo jest ilasto-krzemionkowe, z przewagą ilastego, które niekiedy występuje samodzielnie. W związku z tym zawartość SiO_2 w omawianych piaskowcach nie przekracza 93-94%, najczęściej wahając się w granicach 90-93%, a ilość Al_2O_3 jest rzędu 3-4%. Z tych względów nie są one interesujące jako naturalne materiały ogniotrwałe.

Piaskowce poziomu górnego są przeważnie średnio- i drobnoziarniste, a odmiany gruboziarniste spotyka się w ich obrębie tylko sporadycznie. Pod względem uziarnienia materiał skalny jest znacznie bardziej jednorodny w porównaniu z piaskowcami poziomu środkowego (T. Jerzykiewicz, 1968).

Omawiane piaskowce poziomu górnego składają się prawie wyłącznie z ziarn kwarcu, a skalenie występują w nich tylko w bardzo nieznacznych ilościach lub brak ich w ogóle. Skały te można zaliczyć do piaskowców kwarcowych. Pod względem chemicznym piaskowce tego poziomu wyróżniają się szczególnie wysoką zawartością SiO_2 , co na tle układu $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ gwarantuje ich odpowiednią ogniotrwałość.

CHARAKTERYSTYKA PIASKOWCÓW POZIOMU GÓRNEGO

Występowanie piaskowców poziomu górnego w niecce śródsudeckiej w obszarze Gór Stołowych znane jest między innymi z okolicy Szczytnej Śląskiej, gdzie odstawiają się w kamieniołomie Szczytna-Zamek i w nieczynnym obecnie wyrobisku Szczytna-Piekielko oraz w kamieniołomie w Łężycach. Z wymienionych punktów, w nawiązaniu do poprzednio przeprowadzonych badań (M. Kamiński, A. Kubicz, 1962), pobrano próbki w ten sposób, że ich szczegółowa lokalizacja w profilach kamieniołomów, jak też charakterystyka petrograficzna odpowiada podanym w cytowanej pracy. A zatem próbki oznaczone numerami 1, 2 i 3 reprezentują piaskowce z kamieniołomu Szczytna-Zamek (w profilu od dołu ku górze), próbki 4 i 5 pochodzą z wyrobiska Szczytna-Piekielko, a 6, 7 i 8 — z kamieniołomu w Łężycach.

Materiał poddany badaniom przedstawia makroskopowo zbliżony typ skały. Poszczególne próbki, pobrane z różnych miejsc w profilach kamieniołomów, reprezentują określone partie złóż omawianych piaskowców, różniąc się wzajemnie jedynie uziarnieniem i barwą. Na ogół są to piaskowce równoziarniste, średnio- i drobnoziarniste, niekiedy jak np. w próbce nr 6 ze spągowej części kamieniołomu w Łężycach, z widocznym przekątnym warstwowaniem. Przeważnie są barwy białej, a jedynie lekko kremowy odcień mają piaskowce z kamieniołomu w Łężycach.

Skład mineralny i ilość spoiwa badanych piaskowców podano w tabeli 1. Przy charakterystyce mikroskopowej, którą dla wszystkich próbek omówiono łącznie, zwrócono uwagę przede wszystkim na pewne różnice zaznaczające się w wykształceniu spoiwa.

Ziarna kwarcu, na ogół ostrokrawędziste, stanowią prawie wyłączny składnik w badanych próbkach i wykazują z reguły proste znikanie

Tabela 1

Analizy planimetryczne badanych piaskowców

Nr próbki	Miejsce pobrania	Skład mineralny i ilość spoiwa w procentach objętościowych				
		kwarc	skalenie	okruchy skał obcych	łyszczyki	spoiwo
1	Szczytna-Zamek	93,0	0,8	0,4	—	5,8
2		92,1	0,6	0,8	0,5	6,0
3		92,3	0,6	0,4	0,4	6,3
4	Szczytna-Piekietko	94,5	—	—	0,2	5,3
5		94,7	—	—	0,3	5,0
6	Łężyce	88,1	1,1	3,0	0,8	7,0
7		87,7	1,5	1,0	—	9,8
8		87,8	1,3	2,3	—	8,6

światła. Ich ilość w piaskowcach z kamieniołomu w Łężycach jest nieco niższa, rzędu 87÷88%, w porównaniu z piaskowcami rejonu Szczytnej, gdzie zawartość kwarcu detrytycznego jest zawsze większa i dochodzi do 94,7%. Zupełnie wyjątkowo występujące skalenie reprezentowane są przez odmiany potasowe. Są one na ogół dobrze zachowane, niemniej jeśli występują ziarna w nieznacznym stopniu zwietrzałe, to w ich szczelinach obserwuje się również rozprószone związki żelaza barwy brunatnej. Wydzielone ponadto w analizie planimetrycznej, zwłaszcza w próbkach z Łężyc, okruchy skał obcych stanowią prawie wyłącznie skały krzemionkowe, rzadziej fragmenty łupków łyszczykowych. W niektórych próbkach wyjątkowo można było obserwować pojedyncze łuseczki muskowitu obok znacznie rzadszego biotyту.

Spoiwo ma charakter kontaktowo-porowy. Jest to spoiwo krzemionkowe, a ściślej biorąc kwarcowe, regeneracyjne, z domieszką ilastego. W tym względzie zaznacza się pewne zróżnicowanie, gdyż spoiwo kwarcowe zdaje się być lepiej rozwinięte w piaskowcach ze Szczytnej niż z Łężyc, niemniej należy podkreślić, że zawsze decydującą rolę przy wiązaniu ziarn odgrywa krzemionka wykształcona w postaci obwódek regeneracyjnych. W porównaniu do wielkości ziarn kwarcu obwódki regeneracyjne osiągają minimalne rozmiary i na ogół są słabo odgraniczone od części rdzeniowej. Tego rodzaju obwódki regeneracyjne zupełnie wyjątkowo wykształcone są na całym obwodzie ziarn kwarcu, a z reguły obejmują tylko jego część stanowiącą 1/3 do 1/2 obwodu ziarn. Obserwowane powszechnie wzajemne zrastanie się sąsiadujących ziarn kwarcu spowodowane jest właśnie obecnością opisanych kwarcowych obwódek regeneracyjnych. Zrastanie przebiegało bądź to wzdłuż linii prostych, który to przypadek obserwuje się częściej, bądź też wzdłuż linii nierównych, świadczących o wzajemnym przenikaniu się obwódek regeneracyjnych sąsiadujących ziarn.

Znacznie mniejszą rolę jako spoiwo pełni substancja ilasta. Przeważnie obserwuje się ją w porach, niemniej występuje też na kontakcie mię-

dzy ziarnami, tworząc cienkie otoczki przetkane z reguły krzemionką. Substancja ilasta wypełnia pory przeważnie tylko częściowo, a jeśli występuje w większych skupieniach, to można stwierdzić jej drobno-uszczkowatą strukturę i anizotropię optyczną.

Skład granulometryczny badanych piaskowców zestawiono w tabeli 2. Okazuje się, że co najmniej 70%, a niekiedy nawet ponad 90% ziarn mieści się w granicach 0,1÷0,5 mm. Przy uwzględnieniu bardziej wąskich przedziałów okazuje się, że frakcja podstawowa zawarta jest między 0,2÷0,3 mm, a wyjątkowo tylko między 0,1÷0,2 mm. Również w małym zakresie zmieniające się wartości medianów, jak i bliskie sobie wartości współczynników wysortowania, świadczą o jednolitym, mało zmiennym składzie granulometrycznym badanych piaskowców.

Skład chemiczny badanych próbek, przedstawiony w tabeli 3, wskazuje, że zawartość krzemionki mieści się w granicach 97,4÷98,6%

Wyniki badań własności fizycznych i technicznych piaskowców w stanie naturalnym, jak i po obróbce termicznej zestawiono w tabeli 5 i przedyskutowano uwypuklając zaznaczające się zmiany i prawidłowości.

OGNIOTRWAŁOŚĆ PIASKOWCÓW I ZMIANY ICH WŁASNOŚCI PETROGRAFICZNYCH PO OBRÓBCE TERMICZNEJ

Badania dotyczące oceny piaskowców jako materiałów ogniotrwałych objęły oznaczenia ich ogniotrwałości zwykłej i pod obciążeniem oraz określenie zmian własności mineralogicznych, fizycznych i technicznych tych skał po obróbce termicznej. Przeprowadzono je w skali laboratoryjnej ogrzewając próbki w warunkach znormalizowanych do temperatury 1460°C, jak też w warunkach przemysłowych, umieszczając i wypalając piaskowce wraz z wyrobami krzemionkowymi w piecu tunelowym i w piecu komorowym typu Mendheima w Chrzanowskich Zakładach Materiałów Ogniotrwałych.

Po wypaleniu wszystkie próbki piaskowców były zwięzłe, a te, które do badań wytrzymałości posiadały kształt sześciątów, zachowały w pełni ostre krawędzie i naroża. Na przełamie, który zawsze wykazywał barwę białą, nie stwierdzono większych wytopów, a jedynie obserwowano pojedyncze rdzawe aureole reakcyjne o średnicach dochodzących maksymalnie do 2 mm.

BADANIE SKŁADU MINERALNEGO

Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono na płytkach cienkich wykonanych z próbek piaskowców ogrzewanych w warunkach znormalizowanych, jak i wypalonych w piecach przemysłowych. Te ostatnie próbki wykazują wyraźnie większy stopień przeobrażeń. Generalnie wyrażają się one silnym spękaniem ziarn kwarcu oraz pojawieniem się w tych spękaniach oraz na obwodzie ziarn bezbarwnej, prawie izotropowej substancji o znacznie niższym od kwarcu współczynniku załamania światła. Swoimi cechami sugeruje ona występowanie niskotemperaturowej odmiany kryształitu (kryształit β), co potwierdzono metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni.

Tabela 2

Skład granulometryczny badanych piaskowców

Nr próbki	Miejsce pobrania	Procentowy udział ziarn w przedziałach w mm										Median M. (mm)	Kwartyl 1 Q ₁ (mm)	Kwartyl 3 Q ₃ (mm)	Współczynnik wysortowania S ₀
		poniżej 0,05	0,05 ÷ 0,1	0,1 ÷ 0,2	0,2 ÷ 0,3	0,3 ÷ 0,4	0,4 ÷ 0,5	0,5 ÷ 0,7	0,7 ÷ 1,0	1,0 ÷ 2,0	ponad 2,0				
1	Szczytna-Zamek	1	9	20	21	17	15	12	4	1	—	0,29	0,43	0,17	1,59
2		—	4	32	29	23	10	2	—	—	—	0,25	0,34	0,16	1,46
3		4	7	31	28	16	11	2	1	—	—	0,22	0,33	0,14	1,53
4	Szczytna-Piekieleko	1	2	24	33	25	12	3	—	—	—	0,27	0,34	0,18	1,37
5		2	4	15	34	31	9	4	1	—	—	0,28	0,36	0,22	1,27
6	Łężyce	1	6	29	45	15	3	1	—	—	—	0,22	0,28	0,16	1,32
7		—	5	12	33	28	11	9	2	—	—	0,30	0,38	0,23	1,28
8		1	2	12	23	18	17	17	9	1	—	0,36	0,52	0,24	1,47

W próbkach ogrzewanych sposobem znormalizowanym prawie wszystkie ziarna kwarcu (w ilości 90–95%) wykazują charakterystyczne spękania. Przeważnie są one usytuowane prostopadłe do granicy zewnętrznej kwarcu i biegnąc w głąb ziarna krzyżują się w jego części centralnej, tworząc tam strefę o szczególnym zagęszczeniu. Proces ten w poszczególnych próbkach zaznaczył się bardzo nierównomiernie. Obok obserwowanych sporadycznie ziarn zupełnie nie zmienionych lub takich, na których widocznych jest tylko kilka szczelin szybko zanikających, występują w ilości około 40% ziarna intensywnie zmienione. Przeobrażona krzemionka zajmuje 1/4 lub 1/3 część ich powierzchni. Przeobrażeniu uległa również cała powierzchnia zajmowana uprzednio przez spoiwo, oraz w pewnym stopniu brzegi ziarn kwarcu.

Tabela 3

Skład chemiczny badanych piaskowców

Nr próbki	Miejsce pobrania	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Strata prażenia
1	Szczytna-Zamek	98,40	0,50	0,43	0,30	0,10	0,20
2		98,32	0,52	0,46	0,31	0,08	0,42
3		97,68	0,58	0,41	0,32	0,07	0,59
4	Szczytna-Piekielko	98,16	0,62	0,45	0,23	0,09	0,32
5		98,66	0,48	0,38	0,26	0,11	0,18
6	Łężyce	97,48	0,72	0,48	0,33	0,18	0,54
7		97,82	0,54	0,43	0,30	0,26	0,55
8		98,38	0,75	0,52	0,12	0,07	0,31

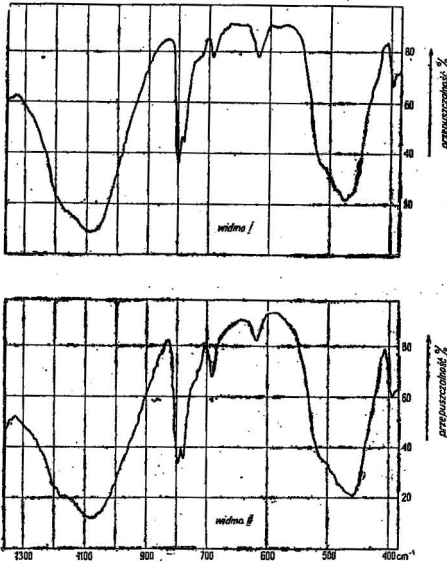
Piaskowce wypalane w warunkach przemysłowych, jak już wspomniano, wykazują większy stopień przeobrażeń w porównaniu z poprzednio opisanymi. Spękania obserwuje się tutaj na wszystkich ziarnach, przy czym ilość ziarn intensywnie spękanych jest rzędu 70%. Również intensywność spękań w obrębie poszczególnych ziarn jest wyraźnie większa, gdyż niskotemperaturowa odmiana polimorficzna kwarcu zajmuje często połowę ich powierzchni. Są to swego rodzaju struktury reliktoowo-oczkowe, stanowiące pewien stan pośredni w procesie termicznych przemian polimorficznych kwarcu, które wskutek braku mineralizatorów zachodzą w kierunku powstawania fazy krystalitowej z pominięciem trydymitowej.

Metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni posłużono się w celu zidentyfikowania rodzaju polimorficznej odmiany krzemionki, powstałej w obrębie ziarn kwarcu w wyniku ogrzewania. Badania te przeprowadzono na próbce nr 2 ze Szczytnej Śląskiej, która pod względem petrograficznym, jak i stopnia przeobrażeń była najbardziej reprezentatywna (fig. 1).

Badania wykonano na spektrofotometrze UR-10 (C. Zeiss) w zakresie liczb falowych od 400 do 1400 cm⁻¹, stosując preparaty w postaci pasty w oleju parafinowym. Widmo absorpcyjne I dotyczy próbki ogrzewanej

w warunkach znormalizowanych, a widmo III — próbki wypalanej w warunkach przemysłowych.

Z uzyskanych widm wynika, że oprócz pasm absorpcji 697, 780 i 798 cm^{-1} pochodzących od kwarcu (H. Moenke, 1966) występuje na obydwu



widmach pasmo 623 cm^{-1} , które świadczy o obecności krystobalitu β . Drugie pasmo pochodzące od krystobalitu β — a mianowicie przy liczbie falowej 795 cm^{-1} — pokrywa się z pasmem charakterystycznym dla kwarcu (798 cm^{-1}). O występowaniu więc wspomnianego pasma krystobalitu β można wnosić na podstawie porównania charakteru i intensywności dwóch wyżej wymienionych pasm. Ponadto szerokie pasma w za-

Fig. 1. Widma absorpcyjne w podczerwieni piaskowców po obróbce termicznej

Absorption spectra in infra-red of sandstones after thermal processing

kresie liczb falowych 400—550 cm^{-1} i 1000—1200 cm^{-1} wskazują na obecność bezpostaciowej substancji krzemianowej.

Z analizy porównawczej intensywności odpowiednich pasm na załączonych widmach wynika również większy udział fazy krystobalitowej w widmie II, co zgodne jest z obserwacjami mikroskopowymi.

OZNACZENIA OGNIOTRWAŁOŚCI

Wyniki badania ogniotrwałości zwykłej i pod obciążeniem zestaw w tabeli 4. Tę ostatnią cechę oznaczono na walcach o wymiarach 50 / mm wyciętych z piaskowców.

Ogniotrwałość zwykła badanych piaskowców równa jest 175 bądź 177 s. P., co wskazuje, że w tym względzie nie odbiegają one od własności kwarcytów używanych do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych (Z. Tokarski, 1949), a w każdym przypadku jest ona wyraźnie wyższa od wymogów stawianych wyrobom krzemionkowym. Podobnie korzystne okazały się wyniki ogniotrwałości pod obciążeniem, które ujawniły, że temperatura mięknięcia (t_m) próbek piaskowców ze Szczytnej wynosi 1645—1655° C, z Łęczyc 1630° C. Temperatura odpowiadająca czteroprocentowemu zgnieceniu badanej próbki (t_4) wynosi 1670—1685° C dla próbek ze Szczytnej i 1640—1650° C dla próbek z Łęczyc. Wartości te porównane z własnościami krzemionkowych materiałów ogniotrwałych wykazują, że ogniotrwałość pod obciążeniem wszystkich badanych próbek piaskowców jest nie niższa niż obowiązujące dla nich wymogi.

**ZMIANY GĘSTOŚCI I INNYCH WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH
I TECHNICZNYCH**

Szczególnie ważną cechą, wyrażającą stopień przeobrażeń polimorficznych krzemionki jest gęstość (ciężar właściwy) próbek ogrzewanych w warunkach znormalizowanych z określoną szybkością do temperatury 1460°C, która wynosi dla badanych piaskowców 2,49–2,51 g/cm³.

Tabela 4

Ogniotrwałość zwykła i pod obciążeniem badanych piaskowców

Nr próbki	Miejsce pobrania	Ogniotrwałość zwykła sP	Ogniotrwałość pod obciążeniem w °C	
			t _m	t _a
1	Szczytna-Zamek	177	1650	1680
2		177	1650	1680
3		175	1645	1670
4	Szczytna-Piekiełko	177	1655	1685
5		177	1650	1680
6	Łężyce	177	1630	1650
7		175	1630	1650
8		175	1630	1640

Tabela 5

Własności fizyczne piaskowców przed i po obróbce termicznej

Nr próbki	Miejsce pobrania	Własności fizyczne										
		przed ogrzewaniem			po znormalizowanym ogrzewaniu do 1460°C				po wypaleniu w piecach przemysłowych			
		Gęstość g/cm ³	Gęstość pozorną g/cm ³	Poroistość otwartą %	Gęstość g/cm ³	Gęstość pozorną g/cm ³	Poroistość otwartą %	Rozszerzalność liniowa %	Gęstość g/cm ³	Gęstość pozorną g/cm ³	Poroistość otwartą %	Rozszerzalność liniowa %
1	Szczytna-Zamek	2,65	2,31	11,0	2,51	2,10	13,4	2,7	2,49	2,04	15,0	4,4
2		2,65	2,30	11,1	2,50	2,13	13,0	2,7	2,48	2,05	14,0	4,3
3		2,64	2,27	12,4	2,51	2,10	13,5	2,6	2,48	2,03	14,8	4,2
4	Szczytna-Piekiełko	2,65	2,25	12,2	2,50	2,11	15,0	2,5	2,49	1,98	15,2	4,0
5		2,65	2,30	11,0	2,51	2,10	13,5	2,7	2,48	2,00	13,7	4,0
6	Łężyce	2,64	2,23	14,2	2,49	2,10	15,5	3,0	2,49	2,05	16,5	5,2
7		2,64	2,23	14,0	2,50	2,12	15,2	3,7	2,47	2,04	16,0	5,1
8		2,65	2,28	13,0	2,50	2,10	14,0	3,6	2,46	2,05	15,0	5,3

Zgodnie z klasyfikacją G. W. Kukulowa omówione piaskowce zajmują pozycję pośrednią między grupą surowców krzemionkowych wolno i bardzo wolno przemieniających się, dla których gęstość równa $2,50 \text{ g/cm}^3$ stanowi wartość graniczną. Znacznie dłuższy czas ogrzewania piaskowców w warunkach przemysłowych, kiedy to w zakresie temperatur od 900 do 1460°C przebywały one w piecu tunelowym przez około 60 godz. lub około 80 godz. w piecu komorowym, spowodował nieco większy stopień ich przeobrażeń wyrażający się gęstością w przedziale $2,46 \div 2,49 \text{ g/cm}^3$. Zaznaczył się również wpływ czasu ogrzewania, gdyż gęstość próbek wypalanych w piecu komorowym Mendheima była niższa i bliższa dolnej granicy podanego przedziału, a wypalanych w piecu tunelowym — górnej granicy tego stosunkowo wąskiego zakresu. Własności fizyczne piaskowców wypalanych w warunkach przemysłowych podano w tabeli 5 jako wartości średnie z próbek ogrzewanych w dwóch wspomnianych typach urządzeń ogrzewczych.

Tabela 6

Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie piaskowców

Nr próbki	Miejsce pobrania	Wytrzymałość na ściskanie w kG/cm^2			
		przed ogrzewaniem		po wypaleniu w piecach przemysłowych	
			wartość średnia		wartość średnia
1	Szczytna-Zamek	940	870	450	430
2		800		430	
3		870		410	
4	Szczytna-Piekielko	750	725	450	425
5		700		400	
6	Łężyce	650	660	300	320
7		680		360	
8		640		300	

Na próbkach piaskowców ogrzewanych w sposób znormalizowany i w warunkach przemysłowych przeprowadzono również oznaczenia innych własności fizycznych: gęstości pozornej, porowatości otwartej i rozszerzalności liniowej.

Gęstość pozorna piaskowców — wahająca się od $2,23$ do $2,31 \text{ g/cm}^3$ — zmniejszyła się po znormalizowanym ogrzewaniu do wartości $2,10 \div 2,13 \text{ g/cm}^3$, a po wypaleniu w warunkach przemysłowych do $1,98 \div 2,05 \text{ g/cm}^3$. Odwrotną zależność stwierdza się natomiast w przypadku porowatości otwartej. W piaskowcach ze Szczytnej wynosiła ona pierwotnie $11,0 \div 12,2\%$, a w próbkach z Łęzyc $12,5 \div 13,5\%$. Jak wskazują przedstawione dane, porowatość otwarta zwiększyła się już w pewnym stopniu po ogrzewaniu znormalizowanym, ale wyraźniejszy jej wzrost stwierdzono dopiero w próbkach wypalonych w piecach przemysłowych. Piaskowce ze Szczytnej wykazały wówczas porowatość otwartą rzędu $13,7 \div 15,2\%$, a z

Łęczyc 15,0÷16,5%. Porowatość otwarta zwiększyła się więc, licząc w wartościach bezwzględnych, od 2 do 4%, co w przeliczeniu na względne wartości procentowe wskazuje na zwiększenie się objętości por (w piaskowcach wypalonych) o około 20÷25%.

Po znormalizowanym ogrzewaniu badane piaskowce wykazały wzrost wymiarów liniowych, który wyniósł 2,5÷2,7% w przypadku piaskowców ze Szczytnej i 3,0÷3,7% w piaskowcach z Łęczyc. Większy wzrost wykazały próbki po wypaleniu w warunkach przemysłowych, gdzie rozszerzalność liniowa wynosiła dla omawianych piaskowców odpowiednio 4,0÷4,4 i 5,1÷5,3%.

Wytrzymałość na ściskanie piaskowców wypalonych w warunkach przemysłowych — co ilustrują dane zestawione w tabeli 6 — uległa obniżeniu i stanowi około 50% pierwotnej wartości tego parametru. Po wypaleniu wraz z wyrobami krzemionkowymi wytrzymałość piaskowców ze Szczytnej jest rzędu 400÷450 kG/cm², a z Łęczyc od 300 do 360 kG/cm². Obniżenie wytrzymałości jest wynikiem zmian objętości towarzyszących przemianom polimorficznym krzemionki, co odbiło się ujemnie poprzez naruszenie więzby poszczególnych ziarn, tym bardziej, że przeobrażeniom w pierwszym rzędzie uległo spoiwo i zewnętrzne części ziarn kwarcu.

UWAGI KOŃCOWE

Przedstawione wyniki świadczą, że piaskowce poziomu górnego niecki śródsudeckiej, zwłaszcza występujące w okolicy Szczytnej Śląskiej, są interesujące jako naturalne, nie wypalane ogniotrwałe materiały krzemionkowe, które mogą znaleźć zastosowanie w postaci odpowiednio obronionych bloków, zwłaszcza do budowy pieców w przemyśle szklarskim. Przemawiają za tym: duża zawartość w nich krzemionki gwarantująca wysoką ogniotrwałość, jednolite uziarnienie, cechy wytrzymałościowe, jak też łatwość obróbki mechanicznej badanych piaskowców.

Dla omawianych zagadnień szczególnie istotne są ponadto własności fizyczne i techniczne piaskowców ogrzewanych w warunkach znormalizowanych i wypalanych w piecach przemysłowych. Po obróbce termicznej bloki piaskowców zachowują w bardzo dobrym stanie posiadane uprzednio kształty.

Wskutek prawie monomineralnego składu badanych skał przeobrażenia kwarcu w wyniku braku odpowiedniej ilości mineralizatorów przebiegają w kierunku tworzenia się krystobalitu.

Zmiany gęstości po znormalizowanym wypaleniu wskazują, że badane piaskowce zajmują pozycję pośrednią między surowcami wolno i bardzo wolno przemieniającymi się. Szczególnie korzystny jest niewielki stosunkowo wzrost wymiarów liniowych i porowatości otwartej próbek po obróbce termicznej, spowodowany częściową przemianą kwarcu w krystobalit β . Związany z nią przyrost objętości odbywa się kosztem porowatości, co w konsekwencji powoduje stosunkowo nieduże zmiany wymiarów liniowych piaskowców. Tego rodzaju zachowanie się badanych piaskowców zbliża je do znanych własności łupku kwarcowego z Jęglowej.

Piaskowce z Łęczyc wskutek mniejszej zawartości kwarcu, większej ilości spoiwa oraz większej porowatości i nasiąkliwości są w porównaniu

z piaskowcami rejonu Szczytnej Śląskiej materiałem o nieco gorszych własnościach.

Przedstawione zagadnienie wymaga potwierdzenia doświadczeniami nad zachowaniem się tych piaskowców jako materiałów ogniotrwałych w warunkach pracy odpowiednich pieców przemysłowych, jak też danymi analizy ekonomicznej. W przypadku zastosowania ich do budowy wanień szklarskich, w zależności od rodzaju topionej masy szklarskiej, należy się liczyć z korozją obmurza wykonanego z piaskowca, zwłaszcza na poziomie jej zwierciadła, jednakże czysto kwarcowy oraz równo- i drobnoziarnisty charakter tych piaskowców nie powinien wpływać ujemnie na własności topionej masy.

Katedra Żłóż Surowców Skalnych
Akademii Górniczo-Hutniczej
Kraków, Al. Mickiewicza 90
Nadesłano dnia 26 czerwca 1969 r.

PIŚMIENNICTWO

- BOLEWSKI A., BUDKIEWICZ M. (1959) — Surowce przemysłu szklarskiego Warszawa.
- DASZKOWSKI M. (1949) — Piaskowiec materiałem zastępczym do budowy wanień szklarskich. *Przemysł szklarski*, 5, p. 17—19. Piotrków.
- GREEN A. T. (1953) — *Ceramics a Symposium*. London.
- JERZYKIEWICZ T. (1968) — Sedymentacja górnych piaskowców ciosowych niecki śródsudeckiej (górną kreda). *Geol. sudetica*, 4. Warszawa.
- KAMIENSKI M. (1949) — Skały budowlane w Polsce. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 57. Warszawa.
- KAMIENSKI M. (1957) — Kamienie budowlane i drogowe. *Pr. zbior.*, p. 73—146. Warszawa.
- KAMIENSKI M., KUBICZ A. (1962) — Kwasoodporność piaskowców Gór Świętokrzyskich i Dolnego Śląska na tle ich własności petrograficznych. *Biul. Inst. Geol.*, 178. Warszawa.
- KAMIENSKI M., TOKIARSKI Z. (1958) — O znaczeniu niektórych skał w Karpatkach fliszowych dla przemysłu materiałów ogniotrwałych. *Kwart. geol.*, 2, p. 187—208, nr 1. Warszawa.
- NORTON F. (1942) — *Refractories*. New York — Toronto — London.
- O'BRIEN W. A. (1938) — *Silica Firestone*. *Refractories. Journ.*, 14, p. 40—53, nr 171. London.
- PEITZJOHN F. J. (1949) — *Sedimentary Rocks*. New York.
- ROZYCKI S. Z. (1947) — Jurajskie skały krzemionkowe nad Pilicą i ich znaczenie praktyczne. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 29, p. 3—13. Warszawa.
- SEARLE A. B. (1953) — *Refractory Materials, their Manufacture and Uses*. London.
- STOCH L. (1964) — Badania nad korozją materiałów ogniotrwałych przez szkło. *Biul. tech. Zjed. Przem. szklar.*, Nr spec., p. 1—18. Warszawa.
- TOKIARSKI Z. (1949) — Z badań nad kwarcytami krajowymi. *Pr. Gł. Inst. Metal. i Odlew.*, 1, p. 83—97, nr 1. Gliwice.

- TOKIARSKI Z. (1961) — O skale krzemionkowej z okolic Swieżawy na Dolnym Śląsku jako surowcu ogniotrwałym. Zesz. nauk. Akad. Górni-Hutn. 32, Ceramika, p. 23—28, nr 4. Kraków.
- WINOGRADOW L. (1953) — Tworzywa pochodzenia mineralnego w budowie aparatury chemicznej. Przem. chem., 9, p. 521—526, nr 10. Warszawa.

Анджей КУБИЧ

О СВОЙСТВАХ ОГНЕУПОРНЫХ МЕЛОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ СРЕДНЕСУДЕТСКОЙ ВПАДИНЫ

Резюме

В работе представлены результаты исследований возможности использования кварцевых песчаников среднесудетской впадины, относимых к эмшеру, как невыжигаемых огнеупорных материалов. Эти песчаники могут быть использованы для строительства стекловаренных печей в виде блоков, обработанных соответствующим образом.

Описываемые песчаники отличаются содержанием SiO_2 , колеблющемся в границах $97,5 \div 98,6\%$, малым количеством кремнистого цемента с примесью глинистого и в общем однородным гранулометрическим составом. Химический анализ исследованных образцов представлен в таб. 1, гранулометрический состав в таб. 2 и результаты планиметрических анализов в таб. 3.

Большое содержание SiO_2 является причиной высокой нормальной огнеупорности песчаников и высокой температурой деформации под нагрузкой, на что указывают данные, приведенные в табл. 4.

После выжигания, проведенного как в лабораторных, так и в промышленных условиях, образцы песчаников состоят главным образом из непрореагировавших зёрен кварца и кристобалита β . Наличие последнего подтверждено методом абсорбционной спектроскопии в инфракрасном излучении (фиг. 1). Образование кристобалита обусловлено почти мономинеральным характером пород и отсутствием соответствующих минерализаторов.

Особенно важными для описываемых проблем являются физические и технические свойства песчаников после выжигания. Соответствующие данные содержатся в таблицах 5 и 6. Из них следует, что после выжигания в песчаниках проявилось только относительно незначительное увеличение пористости и небольшая линейная расширяемость, а также сохранилась хорошая прочность на сжатие.

Andrzej KUBICZ

ON PROPERTIES OF CRETACEOUS REFRACTORY SANDSTONES OF THE INTRA-SUDETIC TROUGH

Summary

The paper deals with the results of the research on the possibility of applying the Emscherian quartz sandstones (from the area of the Intra-Sudetic trough) as unfired refractory materials. These sandstones may be used, as especially dressed blocks, in construction of glass-furnaces.

The sandstones under consideration distinguish themselves in having about 97,5 — 98,6% of SiO_2 , in small amounts of siliceous cement with clay admixture, as well as in a generally uniform granulometric composition. The results of chemical analysis of the samples examined are presented in Table 1, those of granulometric composition — in Table 2, and the results of planimetric analyses — in Table 3.

The large amount of SiO_2 is responsible for the high refractoriness and for the softening temperature under load of sandstones, as it may be seen from the data shown in Table 4.

After burning, made under both laboratory and industrial conditions, the sandstone samples consist mainly of unchanged grains of quartz and cristobalite β . The presence of the latter one has been proved by the absorption spectrophotometry method in infra-red radiation (Fig. 1). The formation of the cristobalite was conditioned by the almost monomineral nature of the rock, and by the lack of proper mineralizers.

Of particular importance for the problem here considered are both physical and technical properties of the sandstones after burning. Appropriate data may be found in Tables 5 and 6. It results from these tables that after burning the sandstones reveal a relatively slight increase in porosity, and a low linear expansion. Their compressive strength has also been presented.